BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES SCHWEFEL-OXIDTETRAFLUORIDS ÜBER REAKTIONEN VON N-TRIMETHYLSILYL- UND QUECKSILBER-BIS (SCHWEFELOXIDDIFLUORIDIMID)

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Horst Saran
aus Halle/Saale

Göttingen 1973

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534919_0053

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES SCHWEFEL-OXIDTETRAFLUORIDS ÜBER REAKTIONEN VON N-TRIMETHYLSILYL- UND QUECKSILBER-BIS (SCHWEFELOXIDDIFLUORIDIMID)

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Horst Saran
aus Halle/Saale

Göttingen 1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Professor Dr. O. Glemser

Korreferent: Professor Dr. H.G. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Mai 1973

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Professor Dr. O. Glemser im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen in der Zeit von Mai 1969 bis Dezember 1972 angefertigt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. O. Glemser,
danke ich herzlich für seine wertvollen Anregungen, sein immerwährendes Interesse und die großzügige Unterstützung in jeder Hinsicht, die er mir bei meiner Arbeit zuteil werden ließ.

Dank schulde ich auch den Herren Dipl.-Chem. W. Buckendahl, M.F. Feser und H. Klüver für kollegiale Zusammenarbeit sowie Herrn Dr. R. Mews für wertvolle Ratschläge.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	$S(O)F_4$ als Ausgangsverbindung	
	1. Struktur und Daten	3
	2. Darstellungsmethoden	4
	3. Experimenteller Teil	6
III.	Si-N-Spaltungsreaktionen mit $S(O)F_4$	
	1. im Tris(trimethylsilyl)-amin	8
	a. Deutung der Reaktion	11
	2. im Brom-bis(trimethylsilyl)-amin	15
	3. im Lithium-bis(trimethylsilyl)-amin	19
	4. im Bis(trimethylsilyl)-amin	22
	5. im Tris(trimethylsilyl)-amin mit SF_4	24
	6. Spektroskopischer Teil	25
	7. Experimenteller Teil	27
IV.	Reaktionen des N-Trimethylsilyl-schwefeloxid-difluoridimids	
	1. Umsetzung mit Anhydriden	36
	2. Umsetzung mit Chlor und Chlorwasserstoff	38
	3. Reaktionen an der SF-Bindung	40
	4. Si-N-Spaltung mit anorganischen Fluoriden	45
	5. Hydrolyse	47
	6. Spektroskopischer Teil	48
	7. Experimenteller Teil	56

Seite

V. Reaktionen des Quecksilber-bis(schwefeloxiddifluoridimids)

1. Hg-N-Spaltung mit Halogenen und Chlorwasserstoff 67
2. Reaktionen mit Säurechloriden 68
3. Hg-N-Spaltung mit anorganischen Schwefeldichloridimiden 71
4. Spektroskopischer Teil 73
5. Experimenteller Teil 76

VI. Zersetzungsreaktionen

1. N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid 84
2. Cäsium-schwefeloxiddifluoridimid 87
3. polymere Oxofluorthiazene 87
4. Quecksilber-bis(schwefeloxiddifluoridimid) 88
5. Spektroskopischer Teil 91
6. Experimenteller Teil 94

VII. Spezieller spektroskopischer Teil 98

VIII. Ausführung der Messungen 109

IX. Zusammenfassung 110

X. Literaturverzeichnis 112

Lebenslauf

I. Einleitung

Obwohl Schwefeloxidtetrafluorid schon im Jahre 1900 von MOISSAN und LEBEAU[1,2] dargestellt wurde, gelang es erst 1937 JONAS[3,4] die Substanz zu isolieren. 21 Jahre später berichteten SEEL und DETMER[5] über Umsetzungen des Schwefeloxidtetrafluorids mit BF_3, AsF_5 und SbF_5. Von nun an wurden immer mehr Reaktionen und neue Darstellungsverfahren bekannt.

Die Chemie des $S(O)F_4$ läßt sich in fünf Kategorien mit S-N-Bindungen einteilen, die sich durch sukzessive Substitution der Fluoratome voneinander ableiten.

1. Untersuchungen am $S(O)F_4$ selbst
2. Dialkylamino-schwefeloxidtrifluoride

   $R_2N\text{-}S(=O)F_3$
3. Schwefeloxiddifluoridimide

   $R\text{-}N=S(=O)F_2$
4. S-Alkylamino-schwefeloxidmonofluoridimide

   $R\text{-}N=S(=O)FNR'_2$
5. N-Alkyl-S,S-dialkylschwefeloxidimide

   $R\text{-}N=S(=O)R'R''$
6. Oxo-thiazylfluorid, Sulfanurfluorid

   n-oxo-n-fluor-cyclo-n-thiazen

   $(\text{-}N=S(=O)F\text{-})_n$

Im Rahmen der Schwefel-Stickstoff-Fluor-Verbindungen[6-11] interessieren uns besonders Derivate mit Schwefel-Stickstoff Einfach- und Doppelbindungen. Da bei der Synthese von Dialkylamino-schwefeloxidtrifluoriden[12-14] (Kat. 2) und Aminoschwefeloxid-monofluoridimiden[13,14] (Kat. 4) gute Erfahrungen mit der Silicium-Stickstoff-Spaltung durch $S(O)F_4$ gemacht worden sind, beschäftigt sich diese Arbeit mit einer Ausweitung des Gebietes.

Es sollen speziell Schwefeloxiddifluoridimide sowie Oxofluorthiazene untersucht werden.

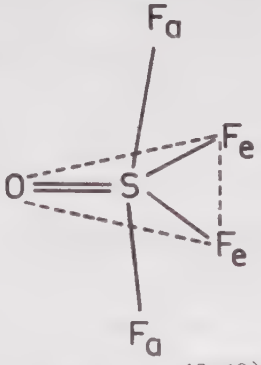
II. Schwefeloxidtetrafluorid als Ausgangsverbindung

1. Struktur und Daten

Thionyltetrafluorid oder Schwefeloxidtetrafluorid $S(=O)F_4$ leitet sich dadurch vom Thionylfluorid ab, daß nur ein Sauerstoffatom am Schwefel gebunden ist. Schwefeloxidtetrafluorid ist eins der wenigen bekannten Beispiele für die Koordinationszahl 5 am Schwefel. Man kann es auch ableiten vom SF_6 (bzw. SF_4) mit der Substitution von zwei äquatorialen Fluoratomen (bzw. des freien Elektronenpaares) durch ein Sauerstoffatom. Damit liegt auch die Struktur fest; wie das SF_4[15] ist das Schwefeloxidtetrafluorid-Molekül eine wenig verzerrte, trigonale Bipyramide.

Die neuesten, durch Elektronenbeugung erhaltenen, Daten[16,17] ergeben für das $S(O)F_4$ folgende Struktur:

$\sphericalangle F_{ax}SF_{ax}$	178,35	±	0,48°
$\sphericalangle F_{eq}SF_{eq}$	110,01	±	0,74°
$r(SF)_{ax}$	1,583	±	0,001 Å
$r(SF)_{eq}$	1,550	±	0,003 Å
r(SO)	1,413	±	0,001 Å



Diese Daten werden durch eine Theorie von GILLESPIE[18,19] gestützt; sie besagt, daß eine Einfachbindung von einer

Doppelbindung (bzw. einem freien Elektronenpaar) mehr abgestoßen wird als von einer Einfachbindung.
Auch IR- und Ra-spektroskopische Untersuchungen[20] bestätigen die C_{2v}-Symmetrie von $S(O)F_4$. Obwohl im $S(O)F_4$-Molekül zwei verschiedene Arten von Fluoratomen vorliegen (die achsialen und äquatorialen SF-Abstände sind verschieden groß), erhält man nicht das erwartete A_2B_2 NMR-Spektrum.

Das ^{19}F-NMR-Spektrum[21] zeigt nur eine einzige Linie. Man erklärt diese Tatsache durch einen schnellen intramolekularen Austausch der Fluoratome; dieser Austausch ist aber bisher nicht durch Tieftemperatur-NMR-Messungen bestätigt worden.

Schwefeloxidtetrafluorid ist ein farbloses Gas von scharfem Geruch. Es reagiert mit Wasser erheblich schneller als Thionylfluorid oder Sulfurylfluorid, wahrscheinlich eine Folge der ungewöhnlichen Pentakoordination. Das $S(O)F_4$ hat folgende physikalische Daten[22]:

Sdp.	-49,0°	
Schmp.	-99,6°	d = 1,77 g/cm^3 (-49°)
$\triangle H_V$ =	5090 cal/Mol	

2. Darstellungsmethoden

Für die Darstellung größerer Mengen $S(O)F_4$ bieten sich zwei gute Verfahren an.

1. Die Oxidation von SF_4 durch Sauerstoff mit NO_2 als Katalysator[23]

(1) $SF_4 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{NO_2/200°} S(O)F_4$

Diese Reaktion muß in einem Autoklaven vorgenommen werden, womit die Chargengröße limitiert ist. Als weitere Schwierigkeit muß das "Waschen" der Reaktionsprodukte mit Dimethylformamid gelten, bei dem erhebliche Verluste an $S(O)F_4$ auftreten können.

2. Die Reaktion von $S(O)F_2$ mit elementarem Fluor

(2) $S(O)F_2 + F_2 \xrightarrow{Pt/150°} S(O)F_4$

wird von JONAS[3,4], danach von DUDLEY et al[22] beschrieben. Das erhaltene $S(O)F_4$ ist verunreinigt mit SF_6 und SO_2F_2, die aber durch fraktionierte Destillation entfernt werden können. Da DUDLEY et al[22] mit AgF_2 als Katalysator arbeiten, erhalten sie zusätzlich noch SF_5OF als Reaktionsprodukt. Das Verfahren 2 bietet im Gegensatz zu 1 die Möglichkeit, kontinuierlich größere Mengen an $S(O)F_4$ herzustellen; es wird deshalb von uns bevorzugt. Um die Ausbeute zu erhöhen, scheint eine längere Verweildauer im Reaktionsrohr und ein geringerer Überschuß an Fluor vernünftig zu sein. Dieses wird erreicht, indem man z.B. ein dünnes Metall-Rohr zu einer Spirale dreht und diese im Ofen erhitzt. Da in das Rohr kein Platin-Katalysator eingeführt wird, muß die Reaktionstemperatur erhöht werden. Die Temperatur wird so gewählt, daß $S(O)F_4$ noch stabil ist und andererseits das $S(O)F_2$ bzw. $S(O)F_4$ nicht in größerem Ausmaß zu SF_6 fluoriert wird. Das so erhaltene $S(O)F_4$ ist zu ca. 95% rein; die Verunreinigungen bestehen aus SF_6 und SO_2F_2, die

aber sehr reaktionsträge sind und deshalb unsere Untersuchungen nicht stören.

3. Experimenteller Teil

Thionylfluorid wird nach der Methode von TULLOCK[23a] aus $S(O)Cl_2$, gereinigt durch eine fraktionierte Destillation über eine 50 cm lange Kolonne, mit trockenem NaF in abs. CH_3CN dargestellt. Eine Reinigung durch fraktionierte Tieftemperatur-Destillation ist unbedingt erforderlich, da Acetonitril mitgerissen wird: Sdp. = -43,0°, Ausbeute 80-92%.

Darstellung von Schwefeloxidtetrafluorid

Aufbau der Anlage

Das elementare Fluor wird einer Bombe (ca. 2 kg = 50-55 Mol) entnommen. Durch Anflanschen eines Fluor-Druckminderers (fa. Matheson, USA), an dessen Ausgang zusätzlich ein HOOKE-Feinregulierventil angebaut ist, kann man den Fluorstrom sehr gut dosieren. Der nachgeschaltete NaF-Turm hält eventuell vorhandenen Fluorwasserstoff zurück. An der $S(O)F_2$-Bombe wird ein Nadelventil und ein zusätzliches Feinregulierventil angebracht.

Als Mengenmesser dienen bei beiden Gasen U-Rohr-Manometer, gefüllt mit KEL-F 10 Öl, welches von Fluor nicht angegriffen wird.

Beide Gase werden durch ein Winkelstück zusammengeführt und können in einer Metallspirale zu $S(O)F_4$ reagieren. Ein ca. 1 m langer Ofen hält die Spirale geheizt. Durch ein Thermoelement kontrolliert, wird der Ofen mit einer entsprechenden elektrischen Schaltung konstant gehalten. Die Reaktionsgase kühlen

sich nach Verlassen des Ofens durch ein langes Rohr auf die jeweilige Umgebungstemperatur ab, ehe sie in der Produktfalle kondensiert werden. Als sehr günstig hat sich das große Volumen (ca. 2,5 l) der Fallen erwiesen. Produkt- wie Schutzfalle, gegen rückwärtig eindringende Feuchtigkeit, sowie zum zusätzlichen Kondensieren von eventuell flüchtigem $S(O)F_4$, werden auf minus 80° gehalten.

Das überschüssige Fluor entweicht in einen Abzug.

Betreiben der Anlage

Zuerst werden die NaF-Türme und der Reaktionsofen geheizt; als erstes Gas wird Fluor in bestimmter Dosierung vorgegeben. Erst danach regelt man den $S(O)F_2$-Strom so ein, daß Fluor immer im Überschuß vorhanden ist. Als günstig erweist sich das Verhältnis 1,03/1,10:1,0 von F_2 zu $S(O)F_2$. Wie schon angedeutet, erhält man auf diese Weise ein Maximum an $S(O)F_4$ bei relativ wenig SF_6 und SO_2F_2. Die Reaktionsgase werden in der Produktfalle bei -80 bis -85° kondensiert. Da sich trotz der relativ hohen Temperatur der Produktfalle Fluor (Sdp. = -187,5°) im $S(O)F_4$ löst, wird das $S(O)F_4$ im Wasserstrahlvakuum aus der Produktfalle entfernt und in einer mit fl. Luft gekühlten Falle aufgefangen. Das Fluor läßt sich so völlig entfernen.

Nach fraktionierter Tieftemperatur-Destillation hat das $S(O)F_4$ zwar eine gelbliche Farbe, ist aber für Umsetzungen sauber genug (Sdp. -48°).

III. Silicium-Stickstoff-Spaltungsreaktionen mit $S(O)F_4$

In den bisher bekannten Fällen der Si-N-Spaltung mit Schwefeloxidtetrafluorid ist immer nur eine Trimethylsilyl-Gruppe am Stickstoff gebunden.

(3) $(CH_3)_3Si\text{-}N{=}C{=}N\text{-}Si(CH_3)_3 + S(O)F_4 \longrightarrow$

$NC\text{-}NS(O)F_2$ [24,25] $+ 2(CH_3)_3SiF$

(4) $(CH_3)_3Si\text{-}NR_2 + S(O)F_4 \longrightarrow R_2N\text{-}S(O)F_3$ [12-14] $+ (CH_3)_3SiF$

1. Reaktion von Tris(trimethylsilyl)-amin

Wenn die beiden Alkylgruppen im $(CH_3)_3SiNR_2$ durch $(CH_3)_3Si$-Gruppen ersetzt werden, erhält man das Tris(trimethylsilyl)-amin, $\left[(CH_3)_3Si\right]_3N$. Von diesem Amin sind schon Umsetzungen mit Lewissäuren, z. B. mit $S(O)Cl_2$ [26], BF_3 [27], $P(O)F_3$ [28] und $P_2O_3F_4$ [28,29] bekannt; sie laufen alle unter Erhaltung von mindestens einer Trimethylsilyl-Stickstoff-Gruppierung ab.

(5) $\left[(CH_3)_3Si\right]_3N + S(O)Cl_2 \longrightarrow (CH_3)_3SiNSO + 2\,(CH_3)_3SiCl$

(6) $\left[(CH_3)_3Si\right]_3N + P(O)F_3 \longrightarrow \left[(CH_3)_3Si\right]_2NP(O)F_2 + (CH_3)_3SiF$

Es gibt allerdings auch Reaktionen, bei denen die Silicium-Stickstoff-Spaltung vollständig verläuft, gemäß:

(7) $n\left[(CH_3)_3Si\right]_3N + n\ C_6H_5PF_4 \rightarrow \left[-C_6H_5(F)P{=}N-\right]_n$ [30] $+ n(CH_3)_3SiF$

$n = 5{,}75$

(8) $[(CH_3)_3Si]_3N + N(O)Cl \longrightarrow [(CH_3)_3Si]_2NNO$[31] $+ (CH_3)_3SiCl$

$\downarrow$

$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 + N_2$

Für eine Reaktion von Tris(trimethylsilyl)-amin mit $S(O)F_4$ ist demnach folgendes Reaktionsschema denkbar.

(9)
(a) $[(CH_3)_3Si]_2N\text{-}S(O)F_3 + (CH_3)_3SiF$
(b) $[(CH_3)_3Si]_3N + S(O)F_4 \longrightarrow (CH_3)_3SiNS(O)F_2 + 2\ (CH_3)_3SiF$
(c) $[\text{-}N{=}S(=O)F\text{-}]_x + 3\ (CH_3)_3SiF$

Da alle Dialkylamino-schwefeloxidtrifluoride thermisch nicht stabil sind (sie zersetzen sich schon bei Raumtemperatur), scheidet eine Reaktion nach (9a) aus. Bisher ist in der Literatur keine Verbindung bekannt, die neben einer S-F-Gruppe eine $(CH_3)_3Si$-N-Gruppierung enthält, so daß die Reaktion (9b) zweifelhaft ist. Es bleibt noch die Reaktion nach (9c), wobei offenbleibt, wie groß x ist. Bekannt sind bisher das polymere Oxofluorthiazen[32,33] (x)100) sowie das Trioxotrifluor-cyclotrithiazen[34].

Versuche, Tris(trimethylsilyl)-amin bei 0° in Äther mit $S(O)F_4$ umzusetzen, analog zu den Reaktionen, die GLEMSER et al[35] erfolgreich mit Phosphoroxidtrifluorid und Bis(trimethylsilyl)-amin durchgeführt haben, führen zu keinem positiven Ergebnis. Die Umsetzungen werden deshalb im Autoklaven ohne Lösungsmittel wiederholt.

Das Tris(trimethylsilyl)-amin wird vorgelegt, Schwefeloxidtetrafluorid im Molverhältnis 1:1 dazukondensiert und das

Gemisch bei Raumtemperatur stehengelassen. 2 Stunden später erfolgt eine schwach exotherme Reaktion, die nach einer Gesamtreaktionszeit von 24 Stunden eine gelbe Flüssigkeit ergibt - außerdem lassen sich 62% des eingesetzten $S(O)F_4$ unverändert zurückgewinnen. Durch Erwärmen auf 80° und Rühren erzielt man einen 100%igen Umsatz des $S(O)F_4$. Mehrmalige fraktionierte Tieftemperatur-Destillation ergibt neben wenig polymeren Produkten Trimethylfluorsilan sowie N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid.

$(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ fällt in 92%iger Ausbeute als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 84,5° (extrapol.) an. Die Verbindung ist wie alle Schwefeloxiddifluoridimide gegen Hydrolyse relativ beständig, zersetzt sich aber selbst in Quarzgefäßen schon ab -10° langsam unter Gelbfärbung.

Tris(trimethylsilyl)-amin und Schwefeloxidtetrafluorid setzen sich demnach nur nach folgender Reaktionsgleichung um:

(9b) $\left[(CH_3)_3Si\right]_3N + S(O)F_4 \xrightarrow{80°} (CH_3)_3Si\text{-}N{=}S(=O)F_2 + 2\ (CH_3)_3SiF$

Eine Temperaturerhöhung auf 130° führt zu einer verminderten Ausbeute an $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ und einem Polymeren-Anteil von 5-10%. Versuche mit einem Über- bzw. Unterschuß an $S(O)F_4$ zeigen, daß es nicht möglich ist, ein N-Schwefeloxidtrifluorid-schwefeloxiddifluoridimid bzw. ein S-Bis(trimethylsilyl)-amino-schwefeloxidmonofluorid-N-(trimethylsilylimid) zu erhalten.

(10) $\left[(CH_3)_3Si\right]_3N + 2\ S(O)F_4 \not\rightarrow F_2(O)S{=}N{-}S(O)F_3 + 3\ (CH_3)_3SiF$

(11) $2\left[(CH_3)_3Si\right]_3N + S(O)F_4 \not\rightarrow (CH_3)_3Si{-}N{=}S(O)FN\left[Si(CH_3)_3\right]_2 + 3\ (CH_3)_3SiF$

(12) $2\left[(CH_3)_3Si\right]_3N + S(O)F_4 \not\rightarrow (CH_3)_3SiN{=}S(O){=}NSi(CH_3)_3 + 4\ (CH_3)_3SiF$

Das letzte Produkt wird aber auf eine andere Weise synthetisiert: Gleichung (27).

1a. Deutung der Reaktion

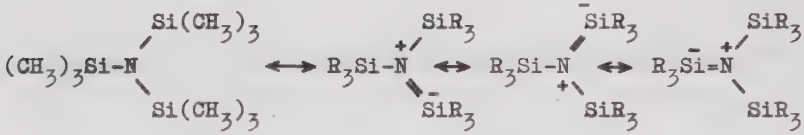
Für die Si-N-Chemie ist es besonders charakteristisch, daß das Silicium, über eine normale σ-Bindung hinaus, freie Elektronenpaare von Nachbaratomen in eine mehr oder weniger starke $p_\pi - d_\pi$-Bindung einbeziehen kann.

$$\gtrless \overset{\delta+}{Si} \text{——} \overset{\delta-}{N} \langle \longleftrightarrow \gtrless \overset{\ominus}{Si} \text{═} \overset{\bullet}{N} \langle$$

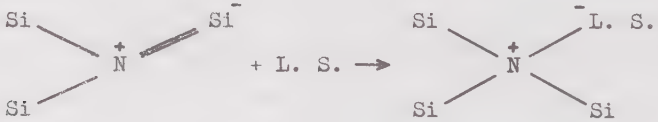
Während im sp^3-hybridisierten Kohlenstoff die Valenzschale durch die acht Bindungselektronen vollständig aufgefüllt ist, fehlen in der Außenschale des Siliciums nach Betätigung der vier sp^3-hybridisierten, tetraedrischen Atombindungen noch 10 d-Elektronen zur völligen Absättigung. Es ist daher ver-

ständlich, wenn die relativ leicht zugänglichen, freien 3d-Orbitale des Siliciums den sonst (innerhalb einer σ -Bindung) sp^3-hybridisierten Stickstoff zu planaren sp^2-N-Atomen reorganisieren.

Auch das nahezu planar[36] gebaute Tris(trimethylsilyl)-amin weist Doppelbindungsanteile auf, die zwar durch die elektronenabstoßenden Methylgruppen geschwächt sind, sich aber dennoch nachweisen lassen.



Die teilweise Blockierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff infolge p_π -d_π -Bindung sowie die räumliche Abschirmung der Siliciumatome durch die Methylgruppen erschweren den Angriff einer Lewis-Säure. Mit BF_3 reagiert $\left[(CH_3)_3Si\right]_3N$ nur bei relativ hohen Temperaturen[27]. Durch stärkere Lewis-Säuren kann man das "freie" Elektronenpaar aus den d-Orbitalen des Siliciums herausziehen bzw. eine Mesomerie blockieren.

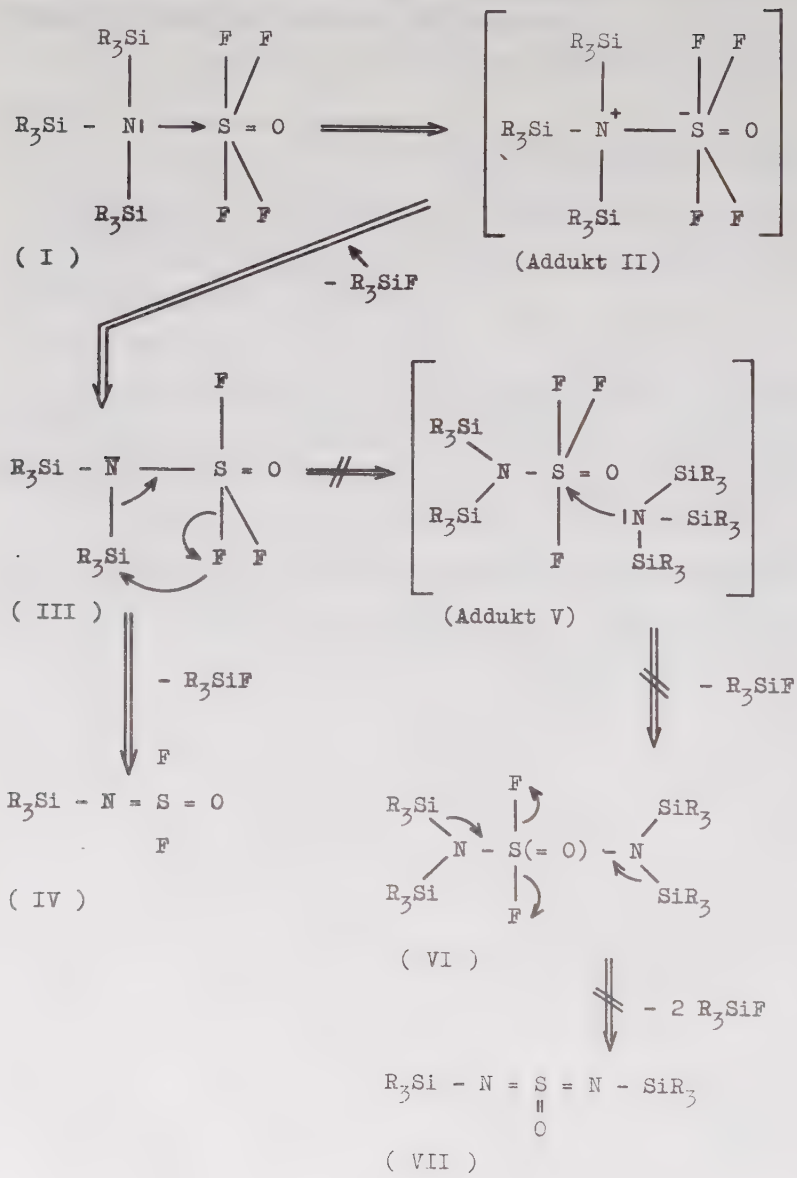


In der Regel folgt nach der Addukt-Bildung die Abspaltung einer Silylgruppe (einzige Ausnahme: $\left[(CH_3)_3Si\right]_3N \cdot AlCl_3$[37])

durch die gleichzeitige elektrophile und nucleophile Substitution an der Si-N-Bindung. Der Verlust der zweiten Silylgruppe erfolgt in der Regel intramolekular.

Die Synthese von N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid läßt sich wie folgt erklären.
Das "freie" Elektronenpaar des Stickstoffs im $\left[(CH_3)_3Si\right]_3N$ greift den Schwefel des $S(O)F_4$ nucleophil an, wobei sich das Addukt (II) bildet. Der nucleophile Angriff eines Fluoratoms am Siliciums spaltet Trimethylfluorsilan ab, so daß sich ein N-Bis(trimethylsilyl)amino-schwefeloxidtrifluorid (III) ergibt. Diese Schwefeloxidtrifluoride sind sehr instabil; durch intramolekulare Abspaltung eines weiteren Moleküls Trimethylfluorsilan erhält man das stabile $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ (IV).
Obwohl Schwefeloxidtrifluoride sehr reaktive Verbindungen sind, reagiert III nicht mit einem zusätzlichen Molekül $\left[(CH_3)_3Si\right]_3N$ zu den Komponenten VI oder VII.

Reaktionsschema für $[(CH_3)Si]_3N$ + $S(O)F_2$



2. Reaktion mit N-Brom-bis(trimethylsilyl)-amin

Die Reaktion von N-Halogen-bis(trimethylsilyl)-aminen mit Schwefeltetrafluorid[38] oder Thionylchlorid[39] gemäß

(13) $\left[(CH_3)_3Si\right]_2N\text{-}X + S(O)Cl_2 \longrightarrow XNSO + 2\,(CH_3)_3SiCl$ (X = Cl, Br)

(14) $\left[(CH_3)_3Si\right]_2N\text{-}X + SF_4 \longrightarrow XNSF_2 + 2\,(CH_3)_3SiF$ (X = Cl, Br)

führt zu den N-Halogen-schwefeloxidimiden oder den schon auf anderem Weg dargestellten N-Halogen-schwefeldifluoridimiden[40,41]. Die entsprechenden Umsetzungen mit $S(O)F_4$ müßten N-Halogen-schwefeloxiddifluoridimide ergeben. Da die Fluor[42]- und Chlorverbindung schon bekannt[42,43] sind, wird zuerst die Darstellung von $Br\text{-}NS(O)F_2$ versucht.

Nach der Literatur sind zwei Reaktionswege möglich

(15) $\left[(CH_3)_3Si\right]_2NBr + BBr_3 \longrightarrow \left[(CH_3)_3Si\right]_2N\text{-}BBr_2$[44] $+ Br_2$

oder

(16) $\left[(CH_3)_3Si\right]_2NCl + BCl_3 \longrightarrow (BNCl_2)_3$[45] $+ 2\,(CH_3)_3SiCl$

(17) $\left[(CH_3)_3Si\right]_2NBr + AlCl_3 \longrightarrow 1/2\left[(CH_3)_3SiNBr\text{-}AlCl_2\right]_2$[37] $+ (CH_3)_3SiCl$

N-Halogen-silylamine können also mit Lewis-Säuren unter Spaltung der N-X (Gleichung 15) oder unter Spaltung der Si-N-Bin-

dung (Gleichung 16) reagieren. Wie wir bei unseren Untersuchungen erkennen, gibt es noch eine dritte Variante. Die Umsetzung von N-Brom-bis(trimethylsilyl)-amin mit $P_2O_3F_4$[46] führt gemäß

$$(18)\quad 3\left[(CH_3)_3Si\right]_2N\text{-}Br + 3\,P_2O_3F_4 \longrightarrow 1\ 1/2\ Br_2 + 1/2\ N_2 + 3\,(CH_3)_3SiOP(O)F_2 + \left[(CH_3)_3Si\right]_2N\text{-}P(O)F_2 + (CH_3)_3SiN\left[P(O)F_2\right]_2$$

zu einem schwierig zu trennenden Substanzgemisch von Bis(trimethylsilyl)-difluorphosphorylamin[28] und N-Trimethylsilyl-bis(difluorphosphoryl)-amin[28].
Es kommt hier zu einer gleichzeitigen Spaltung der N-Halogen- und der Si-N-Bindung.

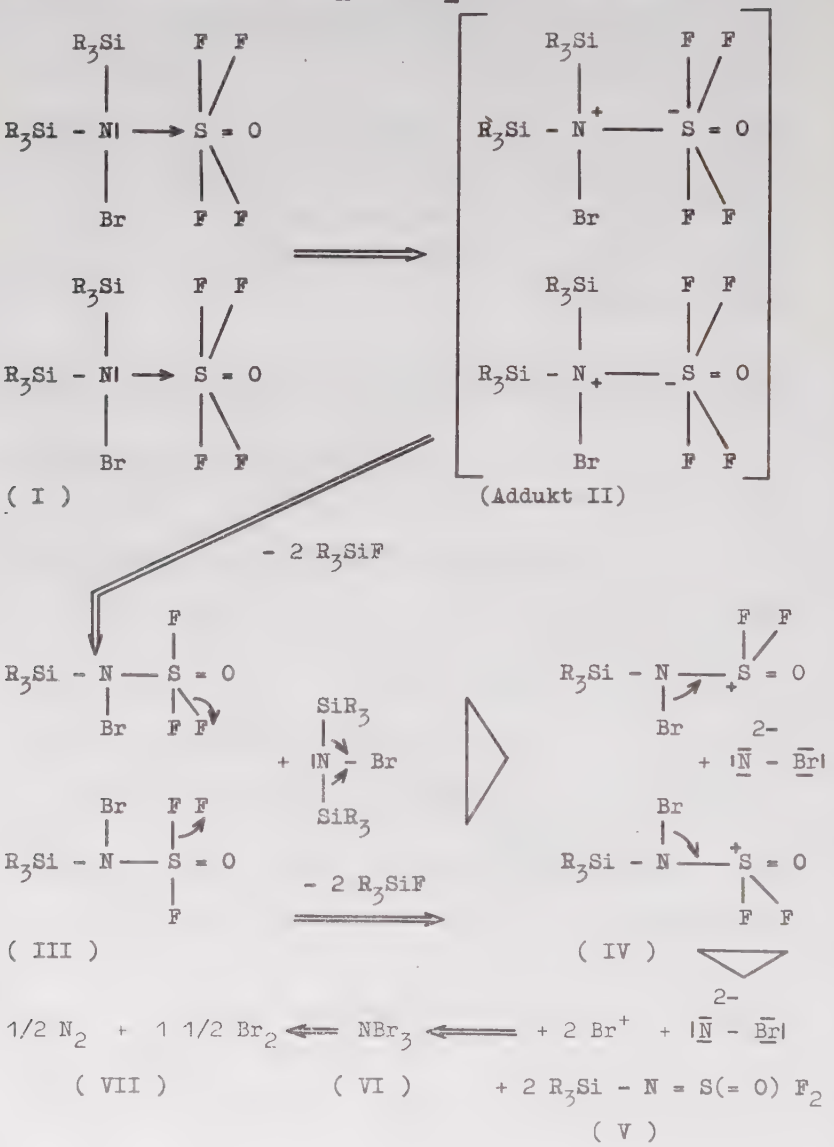
Die Umsetzung von N-Brom-bis(trimethylsilyl)-amin mit $S(O)F_4$ wird im Molverhältnis 1:1 in einem Autoklaven vorgenommen, nachdem Versuche, beide Komponenten bei 0° in Äther reagieren zu lassen, fehlschlagen.
Wie die Aufarbeitung des Autoklavinhalts ergibt, bilden sich neben ca. 7% löslichen Polymeren, Trimethylfluorsilan (93% Ausbeute) Sdp. = 19°, Brom Sdp. = 56° (77% Ausbeute), etwas Imido-schwefeloxiddifluorid (mit Brom verunreinigt) Sdp. = 42-44° sowie N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid (ca. 50% Ausbeute) Sdp. = 84-85° extrapoliert.
Das $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ ist nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum noch mit einer anderen Substanz, die ebenfalls eine $(CH_3)_3Si$-Gruppe

enthält, ein wenig verunreinigt. Es handelt sich um Trimethylbromsilan [gef. δ_H = -0,66 ppm(ext.), Lit.[47]: -0,708 ppm(int.)]. Da bei dieser Synthese elementares Brom entsteht, wird ein Teil der Silicium-Methylprotonen unter Bromwasserstoff-Abspaltung bromiert. Der entstandene Bromwasserstoff spaltet die Si-N-Bindung unter Bildung von $HNS(O)F_2$ und $(CH_3)_3SiBr$ (Sdp. = 80°)[48]. $(CH_3)_3SiBr$ und $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ kann man sehr schwer trennen. Die gesamte Umsetzung läßt sich durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben:

(19) $3\ [(CH_3)_3Si]_2N\text{-}Br + 2\ S(O)F_4 \xrightarrow{70°} 1\ 1/2\ Br_2 + 1/2\ N_2 + 4\ (CH_3)_3SiF + 2\ (CH_3)_3SiNS(O)F_2$

Wie man aus dem Reaktionsschema ersieht, ist der entscheidende Schritt die Abspaltung des Broms als Brom-Kation[44], während die intramolekulare $(CH_3)_3SiF$-Bildung durch eine intermolekulare ersetzt wird (Angriff durch ein drittes Molekül $[(CH_3)_3Si]_2NBr$). Es kommt daher zur Synthese von NBr_3, das sofort ohne Explosion in seine Bestandteile zerfällt. Warum SF_4 zu den entsprechenden $X\text{-}NSF_2$[38] Derivaten reagiert, während $S(O)F_4$ zum $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ führt, läßt sich bisher nicht erklären.

Reaktionsschema für $Br\text{-}N[Si(CH_3)_3]_2 + S(O)F_4$



3. Reaktion von Lithium-bis(trimethylsilyl)-amin mit $S(O)F_4$

Wie oben beschrieben wird, ist es möglich, N-Halogen-bis(trimethylsilyl)-amine mit $S(O)F_4$ umzusetzen, ohne dabei alle Silicium-Stickstoff-Bindungen zu zerstören. Die metallierten Bis(trimethylsilyl)-amine müßten demnach mit $S(O)F_4$ genauso reagieren. Bei den bisher bekannten Umsetzungen mit sauerstoffhaltigen Elementchloriden wird die Element-Sauerstoff-Bindung gelöst, gemäß:

(20) $2\ [(CH_3)_3Si]_2NNa + S(O)Cl_2 \xrightarrow{49,50)} (CH_3)_3SiN{=}S{=}NSi(CH_3)_3$

(21) $2\ [(CH_3)_3Si]_2NNa + C(O)Cl_2 \xrightarrow{51)} (CH_3)_3SiN{=}C{=}NSi(CH_3)_3$

$+ 2\ NaCl + (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$

während die Si-N-Bindung bestehen bleibt.

Andererseits reagieren die metallierten Bis(trimethylsilyl)-amine - wie erwartet - unter Abspaltung von Metallhalogeniden, so daß eine Element-Stickstoff-Bindung neu gebildet werden kann.

(22) $2\ [(CH_3)_3Si]_2NLi + BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O \xrightarrow{52,27)} 2\ LiF + (C_2H_5)_2O$

$+ [((CH_3)_3Si)_2N]_2BF$

(23) $[(CH_3)_3Si]_2NNa + BCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O \xrightarrow{27)} [(CH_3)_3Si]_2NBCl_2 + NaCl$

(24) $3\ [(CH_3)_3Si]_2NLi + 2\ NSF_3 \xrightarrow{53,54)} \underset{(A)}{[(CH_3)_3Si-N=]_3S} + 3\ LiF + (CH_3)_3SiF + \underset{(B)}{[(CH_3)_3Si-N=]_2SF_2}$

Für die Umsetzung mit $S(O)F_4$ sind daher vier Reaktionswege denkbar.

(25) $2\ [(CH_3)_3Si]_2NLi + S(O)F_4 \longrightarrow \underset{(B)}{(CH_3)_3SiN=SF_2=NSi(CH_3)_3} + 2\ LiF + (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$

(26) $2\ [(CH_3)_3Si]_2NLi + S(O)F_4 \longrightarrow [(CH_3)_3Si]_2N-S(O)F_2-N[Si(CH_3)_3]_2 + 2\ LiF$

(27) $2\ [(CH_3)_3Si]_2NLi + S(O)F_4 \longrightarrow (CH_3)_3SiN=S(O)=NSi(CH_3)_3 + 2\ LiF + 2\ (CH_3)_3SiF$

(28) $[(CH_3)_3Si]_2NLi + S(O)F_4 \longrightarrow (CH_3)_3SiNS(O)F_2 + LiF + (CH_3)_3SiF$

Die Reaktionen (Gleichung 25-28) werden in Petroläther bei -78° vorgenommen, da ein Zusammenkondensieren der beiden Komponenten ohne Lösungsmittel im Autoklaven eine heftige Explosion verursacht[55].

Man leitet das Schwefeloxidtetrafluorid in die gekühlte Lösung und läßt unter Rühren auf 20° erwärmen. Beim Molverhält-

nis 1:1 erhält man durch fraktionierte Destillation in etwa 70%iger Ausbeute N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid (Gleichung 28). Mit überschüssigem Li-Salz reagiert $S(O)F_4$ im Molverhältnis 2:1 glatt zu Bis(trimethylsilylimido)-schwefeloxid (Gleichung 27). Es fällt in 70%iger Ausbeute als farblose Flüssigkeit an: Siedepunkt 169°.
$[(CH_3)_3Si-N=]_2S=O$ ist gegen Hydrolyse stabil und polymerisiert nicht. Statt Lithium-bis(trimethylsilyl)-amin kann mit gleichem Erfolg die entsprechende Natrium-Verbindung eingesetzt werden.

Eine Reaktion nach Gleichung (25) wird nicht festgestellt, so daß ein Sauerstoff-Austausch nicht in Frage kommt. Wir finden auch hier, daß die Metall-Stickstoff-Bindung auf jeden Fall aufgebrochen wird, während die Si-N-Bindung nur zum Teil reagiert, wie bei den N-Halogen-bis(trimethylsilyl)-aminen.

Bis(trimethylsilylimido)-schwefeloxid ist neben Tris(trimethylsilyl)-schwefeltriimid[53,54] die zweite bei Raumtemperatur monomer vorliegende Schwefelverbindung der Oxidationsstufe +6 mit der Koordinationszahl 3.
Schwefeltrioxid als erstes bisher bekanntes Beispiel für 6-wertigen Schwefel mit der Koordinationszahl 3 ist bei Raumtemperatur polymer, im Gaszustand nur teilweise polymer.

4. Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-amin mit $S(O)F_4$

Da N-Brom-bis(trimethylsilyl)-amin mit $S(O)F_4$ zu $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ reagiert, wird auch die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-amin mit $S(O)F_4$ versucht. In der Literatur sind einige Beispiele bekannt, in denen $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$ mit Elementoxid-Halogeniden unter Erhaltung der H-N-$Si(CH_3)_3$-Gruppe reagiert.

(29) $\left[(CH_3)_3Si\right]_2NH + P(O)Cl_3 \xrightarrow{56)} (CH_3)_3SiNH\text{-}P(O)Cl_2 + (CH_3)_3SiCl$

(30) $2\left[(CH_3)_3Si\right]_2NH + SO_2Cl_2 \xrightarrow{57)} \left[(CH_3)_2SiNH\right]_2SO_2 + 2\,(CH_3)_3SiCl$

Eine einfache Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-amin mit $S(O)F_4$ nach

(31) $\left[(CH_3)_3Si\right]_2NH + S(O)F_4 \longrightarrow HNS(O)F_2 + 2\,(CH_3)_3SiF$

ist theoretisch wohl möglich. Wendet man jedoch den Reaktionsmechanismus an, der für die Umsetzung von $\left[(CH_3)_3Si\right]_2NBr$ mit $S(O)F_4$ gefunden worden ist, so kompliziert sich diese Synthesemöglichkeit erheblich. Da die Halogen- bzw. Metallsubstituenten in den Bis(trimethylsilyl)-aminen positiven Charakter besitzen, trifft dies sicherlich auch für das Wasserstoffatom des $\left[(CH_3)_3Si\right]_2NH$ zu. Nach diesem Schema tritt bei der Synthese freier Fluorwasserstoff sowie NH_3 auf. Unter der Voraussetzung, daß HF zu gleichen Teilen mit NH_3 wie mit $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ reagiert, kann man folgende summarische Gleichung aufstellen:

(32) 8 $[(CH_3)_3Si]_2NH$ + 6 $S(O)F_4$ → 3 $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$

+ $HNS(O)F_2$ + 13 $(CH_3)_3SiF$

+ $NH_4NS(O)F_2$ + "$HNS(O)FNH_2$"

Nach dieser Brutto-Reaktionsgleichung müßte neben Imidoschwefeloxiddifluorid sogar noch $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ zu isolieren sein.

Beim einfachen Durchleiten von $S(O)F_4$ durch Bis(trimethylsilyl)-amin bei 20° reagieren beide Komponenten nicht. Autoklav-Versuche bringen nur eine geringe Ausbeute an Imidoschwefeloxiddifluorid (18%) neben viel polymerem Rückstand, der sich aber gut, teils in Aceton, teils in Wasser löst. Hinweise auf N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid werden nicht gefunden. Auf die völlige Aufklärung dieser verwickelten Reaktion ist verzichtet worden.

Durch diese Umsetzung wie durch die Reaktion von $[(CH_3)_3Si]_2NLi$ mit $S(O)F_4$ ist erneut bewiesen worden, daß in Silylaminen der Formel $[(CH_3)_3Si]_nNH_{3-n}$ die Zahl n (n = 1-3), der an das zentrale N-Atom gebundenen Trialkylsilyl-Gruppen, die Reaktionsfähigkeit der Si-N-Bindung[58] beeinflußt. Je kleiner n ist, um so reaktionsfähiger ist das Silylamin.

5. Reaktion von Tris(trimethylsilyl)-amin mit SF_4

Da das N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid als Substanz faßbar ist, liegt es nahe, auch die Darstellung des entsprechenden Schwefeldifluoridimids zu versuchen gemäß:

(33) $[(CH_3)_3Si]_3N + SF_4 \longrightarrow (CH_3)_3SiNSF_2 + 2\ (CH_3)_3SiF$

In Anbetracht dessen, daß N-Trimethylsilyl-schwefeldifluoridimid nicht sehr stabil sein wird - und SF_4 bei erheblich tieferen Temperaturen reagiert als $S(O)F_4$ - erwärmt man das Reaktionsgemisch auf höchstens -20°. Eine Aufarbeitung des Autoklavinhalts ergibt neben etwa 32% Polymeren Trimethylfluorsilan und NSF. Es findet sich kein Hinweis auf ein $(CH_3)_3SiNSF_2$, welches höher sieden müßte als $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ (geschätzter Sdp. 95°).

$(CH_3)_3SiF$ wird anhand seines ^{19}F-NMR-Spektrums identifiziert (δ_F = +154,6 ppm, Lit.: +155,8 ppm[59]; J_{H-F} = 7,6 Hz, Lit.: 7,48 Hz[47]). NSF kann durch sein IR-Spektrum[60] im Gemisch mit $(CH_3)_3SiF$[61] charakterisiert werden (ν_{SN} = 1370 cm^{-1}, ν_{SF} = 640 cm^{-1}).

Dieses Ergebnis stimmt mit dem überein, welches APPEL und LASSMANN[62,63] bei der Reaktion von Triphenylphosphin-(trimethylsilylimin) mit Schwefeltetrafluorid erhalten.

(34) $(C_6H_5)_3P{=}NSi(CH_3)_3 + SF_4 \longrightarrow$ "$(CH_3)_3SiNSF_2$" $\downarrow$ NSF + $(CH_3)_3SiF$ + $(C_6H_5)_3PF_2$

Sie isolieren in 70%iger Ausbeute nur NSF und Trimethylfluorsilan.

6. Spektroskopische Daten

Um eine unmißverständliche Ausdrucksweise zu erreichen, werden in dieser Arbeit für die Intensitäten der IR-Banden die englischsprachigen Bezeichnungen benutzt: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak, sh = shoulder, br = broad.

Die chemischen Verschiebungen der NMR-Spektren werden gegen $(CH_3)_4Si$ für ^1H sowie gegen $CFCl_3$ für ^{19}F als externe Standards gemessen (Temperatur = 35°).

NMR-Spektren

Das ^{19}F-NMR-Spektrum von N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid zeigt das erwartete Singulett bei $\delta_{^{19}F} = -53{,}3$ ppm. Da die Fluoratome über 5 Bindungen hinweg nicht mit den Methylprotonen koppeln, ergibt sich auch für diese ein Singulett bei $\delta_{^1H} = -0{,}14$ ppm.

Das Singulett des Bis(trimethylsilylimido)-schwefeloxids liegt bei $\delta_{^1H} = -0{,}12$ ppm.

Diese Verschiebungen im ^1H-NMR-Spektrum sind charakteristisch für $(CH_3)_3Si$-Gruppen.

IR-Spektren

Eine sichere Zuordnung im Bereich 900-750 cm^{-1} kann nicht getroffen werden, da hier die SF-Schwingungen mit der ν Si-N- oder ϱ_{as} CH_3-Si-Schwingung zusammenfallen. Die Banden unter 670 cm^{-1} sind Deformationsschwingungen.

Tabelle 1

IR-Spektren mit versuchsweiser Zuordnung

$(CH_3)_3SiNS(O)F_2$		$[(CH_3)_3SiN]_2SO$	
2962 m	ν CH_3	2950 m	ν_{as} CH_3
		2895 w	ν_s CH_3
1483 vs	ν_{as} NSO		
1415 sh	δ CH_3	1400 w	δ CH_3
1258 vs	ν_s NSO	1230 vs	ν_{as} NSO
		1132 s	ν_s NSO
1055 w	(SiOSi)?		
925 sh			
850 vs	ν_{as} SF	833 vs	ϱ_{as} CH_3Si
802 vs	ν_s SF		ν (SiN)?
762 m	ϱ CH_3Si	755 s	ϱ_s CH_3Si
		710 m	
670 m		690 m	
655 m		643 w	
		612 w	
545 m			
525 m			
505 m			
432 m		434 m	

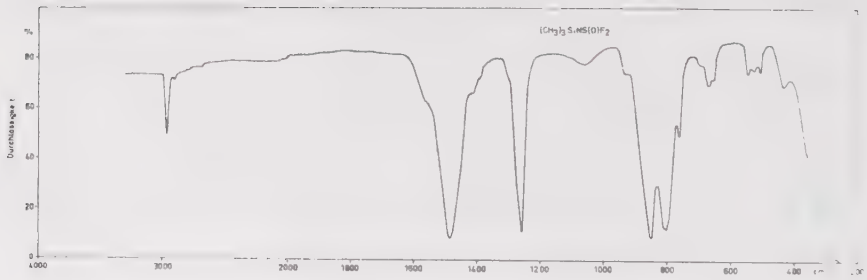


Abb. 1 IR-Spektrum $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$

7. Experimenteller Teil

Bis(trimethylsilyl)-amin[64] wird - in Änderung der Literaturvorschrift - durch Eintropfen von $(CH_3)_3SiCl$ in flüssiges NH_3 gewonnen. Sdp. = 125-126° Ausbeute: 80-85%

Tris(trimethylsilyl)-amin[33]: In einer Eintopfreaktion läßt man Bis(trimethylsilyl)-amin, Natrium und Styrol zu $NaN[Si(CH_3)_3]_2$ reagieren; mit $(CH_3)_3SiCl$ bildet sich dann $[(CH_3)_3Si]_3N$. Nach zweimaliger Destillation erhält man ca. 65% Ausbeute. Sdp. 77-78°/12 mmHg

Lithium-bis(trimethylsilyl)-amin[65]: Durch Umsetzung von Brombenzol mit Li in Äther bildet sich neben LiBr Phenyl-Lithium, dieses reagiert mit $[(CH_3)_3Si]_2NH$ zum gewünschten Produkt. Durch Destillation im Vakuum isoliert man die hygroskopische Verbindung. Sdp. 80-82°/0,1 mmHg
Ausbeute: 50-60%

Natrium-bis(trimethylsilyl)-amin[66] entsteht in reiner Form durch Reaktion von $[(CH_3)_3Si]_2NH$ (im Überschuß) mit $NaNH_2$. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels fällt $[(CH_3)_3Si]_2NNa$ als farbloses kristallines Pulver aus.
Ausbeute: quantitativ

Darstellung von $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$

Zu 46,6 g (0,2 Mol) $[(CH_3)_3Si]_3N$ in einem Autoklaven kondensiert man 24,8 g (0,2 Mol) $S(O)F_4$. Nach dem Auftauen wird der Autoklav unter Rühren auf 75-85° erhitzt. Nach ungefähr einer Stunde fällt der Druck plötzlich ab. Zur Vervollständigung der Umsetzung erhitzt man weitere 12 Stunden.
Alle flüchtigen Reaktionsprodukte werden im Hochvakuum in einer, mit flüssiger Luft gekühlten, Quarzfalle ausgefroren. Die Falle enthält 71,4 g Substanz; die eingesetzten Mengen können also zu 100% zurückgewonnen werden. Bei einigen Ansätzen bleiben allerdings 1-2% als polymerer Rückstand im Autoklaven. Mit einer fraktionierten Tieftemperatur-Destillation läßt sich das $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ bequem von $(CH_3)_3SiF$ trennen. Man destilliert im Hochvakuum ($P < 10^{-2}$ mmHg) durch folgende Fallen: 1. Falle (-78°), 2. und 3. Falle (-183°).
Es hat sich gezeigt, daß Trimethylfluorsilan bei genügend niedrigen Drücken die minus 78°-Falle sicher passiert, während das $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ hier kondensiert. Nach zweimaliger Destillation ist das $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ für Umsetzungen sauber genug. Auf diese Weise fallen 31,8 g (184 mMol) farbloses N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid an.
Ausbeute: 31,8 g (92% bez. auf $[(CH_3)_3Si]_3N$)

Der Dampfdruck (-10°/9 mmHg, 0°/16 mmHg, 12°/31 mmHg, 28,5°/78 mmHg, 41°/130 mmHg) gehorcht der Gleichung

$$\log p\ (\text{mmHg}) = -1955/T + 8{,}368$$

Die Verdampfungswärme beträgt $\triangle H$ = 8950 cal/Mol, die Trouton-Konstante $\triangle S$ = 25,1 cal/Mol · Grad.
Der Sdp./757 wird aus der Dampfdruckkurve mit +83,4° und experimentell mit +84,5° (unter teilweiser Zersetzung) bestimmt. Der Schmelzpunkt liegt bei minus 86 ± 1°.
Analyse: $C_3H_9F_2NOSSi$ (173,3)

Ber.	C 20,80	H 5,24	F 21,93	N 8,08	S 18,94	Si 16,21
Gef.	C 20,74	H 5,36	F 22,02	N 8,03	S 19,03	Si 16,08

Der Si-Wert ergibt sich aus der nach Na_2O_2-Aufschluß in der Parr-Bombe abgeschiedenen und abgerauchten SiO_2-Menge.
Das Massenspektrum zeigt folgende Bruchstücke:

(relat. Intensitäten) m/e 173 M^+ (1%), 158 $(CH_3)_2SiNS(O)F_2^+$ (31%), 109 $HNS(O)F_2^+$ (5%), 92 $(CH_3)_2SiF^+$ (7%), 81 $NS(O)F^+$ (93%), 77 $(CH_3)_2SiF^+$ (100%), 73 $(CH_3)_3Si^+$ (21%), 67 $S(O)F^+$ (13%), 49 $(CH_3)_2F^+$ (16%), 48 SO^+ (7%), 47 SiF^+ (28%), 46 SN (19%), 43 CH_3Si^+ (16%).

Versuche mit modifizierten Bedingungen

1) 22,6 g (182 mMol) $S(O)F_4$ sowie 42,4 g (182 mMol) $[(CH_3)_3Si]_3N$ werden im Autoklaven 24 h auf 130° erhitzt. Man erhält 61,6 g flüchtige Produkte und 3,4 g (ca. 5%) schwarze Polymere, die sich nicht in Wasser, aber etwas in Aceton lösen.

2) 50,6 g (364 mMol) $[(CH_3)_3Si]_3N$ und 19,5 g (157 mMol) SiF_4 läßt man im Autoklaven bei Raumtemperatur miteinander reagieren, ohne zu rühren bzw. zu schütteln. 2 h nach dem Auftauen

setzt eine schwach exotherme Reaktion ein. Nach eintägiger Reaktionszeit gewinnt man 62% des eingesetzten $S(O)F_4$ unverändert zurück, während die Abtrennung des $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ vom nicht umgesetzten $[(CH_3)_3Si]_3N$ schwierig ist.

3) 31,0 g (133 mMol) $[(CH_3)_3Si]_3N$ reagieren 24 h im Autoklaven mit 33,0 g (266 mMol) $S(O)F_4$ bei 60°. Man erhält 16,7 g $S(O)F_4$ (135 mMol) - also den Überschuß - unverändert zurück sowie 18,0 g (104 mMol) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$.

Ausbeute: 78%

4) 27,0 g (116 mMol) $[(CH_3)_3Si]_3N$ und 7,2 g (58 mMol) $S(O)F_4$ reagieren wie oben. $S(O)F_4$ wird nicht zurückerhalten.

Da das überschüssige Tris(trimethylsilyl)-amin hartnäckig $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ zurückhält, vermindert sich die Ausbeute auf 6,1 g (61% Ausbeute).

Reaktion mit N-Brom-bis(trimethylsilyl)-amin

N-Brom-bis(trimethylsilyl)-amin wird nach WIBERG[67,68] hergestellt, da die Umsetzung von Metall-bis(trimethylsilyl)-aminen mit Halogenen[44] die gefährlichere Methode ist.
In einem 500 ml Zweihalskolben werden 29,4 g (165 mMol) N-Brom-succinimid in ca. 300 ml trockenem CCl_4 suspendiert. Langsam (ca. 8 h) tropfen 28,2 g (175 mMol) $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$ in die auf 0° gekühlte Suspension. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man eine Nacht bei Raumtemperatur weiter und filtriert das gebildete Succinimid ab. Über eine 20 cm lange Kolonne mit Kolonnenkopf fraktioniert man das Filtrat bei vermindertem Druck: CCl_4 45°/200 mmHg, wenig $[(CH_3)_3Si]_2NH$ 66°/80 mmHg und $Br\text{-}N[Si(CH_3)_3]_2$ 68°/12 mmHg, eine hellbraune Flüssigkeit. All dieses muß unter völligem Lichtausschluß geschehen. Ausbeute: 19,8 g (50% bez. auf N-Brom-succinimid)

[illegible] $(CH_3)_3Si\text{-}NH\text{-}Si(CH_3)_3$ und 4,2 g (195 mMol) $S(O)F_4$ werden zusammen in einen Autoklaven kondensiert. Man läßt den Autoklaven unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Ab ca. 0° steigt der Druck plötzlich schneller, da hier eine exotherme Reaktion einsetzt. Anschließend heizt man noch zur Vervollständigung der Umsetzung 6 h auf 70°.
Nach dem Abkühlen kondensiert man alle im Hochvakuum flüchtigen Produkte in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle (Inhalt: 64,4 g). Aus dem Autoklaven löst Aceton 5,0 g polymeren Rückstand; d. h., es fehlen 1,6 g in der Gesamtbilanz. Beim vorsichtigen Aufarbeiten des Falleninhalts erhält man 8,4 g

(68 mMol) $S(O)F_4$ zurück. Der Rest läßt sich in 2 Fraktionen teilen: I. Fraktion 20-70° (38,5 g), II. Fraktion 70-87° (14,5 g) sowie ein geringer Rest (2,5 g). Aus der Fraktion I fallen mittels fraktionierter Tieftemperatur-Destillation im Hochvakuum durch zwei -78° Fallen in der -183° Falle 22,2 g (242 mMol) sauberes $(CH_3)_3SiF$ an. Der Rest von 16,3 g kann nur unvollständig in etwas $HNS(O)F_2$ (Sdp. 43°) und ca. 12 g Br_2 (Sdp. 56°) getrennt werden.

Die II. Fraktion wird unter vermindertem Druck destilliert; nach einem geringen Vorlauf gehen bei 51-52°/200 mmHg 11,0 g einer leicht gelbgefärbten Flüssigkeit über (extrapol. Sdp. 84-85°/760 mmHg). Kurzes Schütteln mit Quecksilber macht die Flüssigkeit farblos.

Ausbeute: 11,0 g (49% bez. auf $Br\text{-}N[Si(CH_3)_3]_2$)

Reaktion mit Lithium-bis(trimethylsilyl)-amin

Da ein Zusammenkondensieren von Lithium-bis(trimethylsilyl)-amin mit $S(O)F_4$ in einem Autoklaven zu einer Explosion führt, werden die folgenden Synthesen in Verdünnung vorgenommen.

In einem 250 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Trockeneiskühler und nachgeschalteter Schutzfalle werden 17,7 g (100 mMol) Lithium-bis(trimethylsilyl)-amin bzw. 19,3 g (100 mMol) Natrium-bis(trimethylsilyl)-amin in Petroläther (40°) gelöst. In die auf -78° gekühlte Lösung leitet man langsam 12,4 g (100 mMol) $S(O)F_4$ ein, wobei sofort das entsprechende Metallfluorid ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird noch 3 Stunden bei -78° weitergerührt und nach dem Auftauen im Hochvakuum in eine Falle gezogen. Bei Normaldruck destillieren $(CH_3)_3SiF$ (Identifizierung durch

^{19}F-NMR) sowie der Petroläther über eine 20 cm lange Kolonne ab. Der Destillationsrest wird einer fraktionierten Tieftemperatur-Destillation unterworfen. Man isoliert auf diese Weise 12,1 g sauberes $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$. Hinweise auf das eventuelle Nebenprodukt $[(CH_3)_3Si-N=]_2S=O$ finden sich nicht!

$(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ Sdp. 85°/760

Ausbeute: 12,1 g (70% bez. auf $S(O)F_4$)

Beim Einsatz der doppelten Menge Metall-bis(trimethylsilyl)-amin isoliert man nur $[(CH_3)_3Si-N=]_2S=O$, eine Nebenreaktion zum $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ findet nicht statt.

Sdp. 106-107°/90 (extrapol. 169°/760)

Ausbeute: 15,5 g (70% bez. auf $S(O)F_4$)

Massenspektrum der Verbindung (relat. Int.)

m/e 222 M^+ (3%), 207 $M-CH_3)^+$ (15%), 192 $M-(CH_3)_2)^+$ (20%), 177 $M-(CH_3)_3)^+$ (10%), 171 ? (8%), 159 $(CH_3)_2SiNSi(CH_3)_2CH_2^+$ (18%), 135 $(CH_3)_2SiNSO^+$ (6%), 130 ? (20%), 119 $(CH_3)_3NS^+$ (3%), 100 ? (14%), 93 ? (7%), 88 ? (7%), 86 ? (7%), 77 $(CH_3)_2SiF^+$ (67%), 73 $(CH_3)_3Si^+$ (98%), 59 $(CH_3)_2SiN^+$ (22%), 48 SO^+ (18%), 46 SN^+ (30%), 43 CH_3Si^+ (26%), 31 ? (6%).

Darstellung von Imido-schwefeloxiddifluorid

1. In einen 250 ml Dreihalskolben - versehen mit einem Thermometer, einem Rückflußkühler mit angeschlossener Schutzfalle und einem Gaseinleitungsrohr - werden 64,6 g (0,4 Mol) Bis-(trimethylsilyl)-amin gegeben. Durch die Flüssigkeit läßt man bei 20° vorsichtig 49,6 g (0,4 Mol) $S(O)F_4$ perlen; trotz mehrmaligen Durchleitens erhält man die eingesetzte Menge $S(O)F_4$ unverändert zurück.

2. Zu 24,2 g (0,15 Mol) $(CH_3)_3Si\text{-}NH\text{-}Si(CH_3)_3$ werden 18,6 g (0,15 Mol) $S(O)F_4$ in einen Autoklaven kondensiert. Ab -100° (Schmp. des $S(O)F_4$) läßt man die Temperatur des Autoklaven durch ein Kühlbad nur langsam steigen: in ca. 24 h von -100° auf 0°. Bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch noch 12 h gerührt und dann im Hochvakuum in eine Falle gezogen. In der Falle sammeln sich 19,8 g flüchtige, kondensierbare Substanz, während im Autoklaven ca. 20 g braune Polymere zurückbleiben. Durch mehrmalige fraktionierte Hochvakuum-Destillation (-90° und -183° Fallen) erhält man in der -90° Falle nicht ganz sauberes $HNS(O)F_2$. Der Rest besteht aus $(CH_3)_3SiF$ mit etwas $S(O)F_4$.
Ausbeute: 2,7 g (= 18% bez. auf $S(O)F_4$)

IR-Spektrum von $HNS(O)F_2$

3400 m ν NH, 1410 vs ν_{as} NSO, 1220 vs ν_s NSO, 840 s (br) ν SF

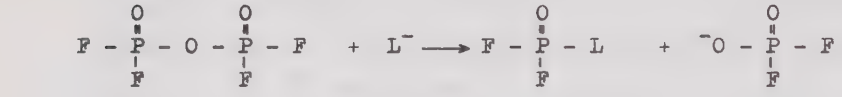
Reaktion von Tris(trimethylsilyl)-amin mit SF_4

Zu 36,6 g (157 mMol) $[(CH_3)_3Si]_3N$ kondensiert man 17,0 g (157 mMol) SF_4. Durch vorsichtiges Auftauen fließt das SF_4 (Schmp. -121°) langsam auf das Tris(trimethylsilyl)-amin. Mit entsprechenden Kühlbädern gesteuert, darf sich der Autoklav, unter gelegentlichem Schütteln, auf -20° erwärmen. Nach 8 Stunden Reaktionszeit bei -20° zieht man alle flüchtigen Produkte in eine Falle. Im Autoklaven bleiben 17,3 g (32,4%) schwarzbraune Polymere. Durch mehrfache fraktionierte Tieftemperatur-Destillation (2 Fallen mit -95°, eine Falle -183°) bei 12 mmHg erreicht man die Abtrennung des SF_4 von einer gelblichen Flüssigkeit (2,3 g = 21 mMol SF_4, 13,4% der eingesetzten Menge). Die in den -95° Fallen kondensierte Flüssigkeit (33,8 g) unterwirft man bei 0° bis +5° einer sehr langsamen Destillation. Die zuerst übergehende Substanz wird noch mehrmals bei 0° bis +5° fraktioniert. Nach dem IR-Spektrum ist es NSF (Sdp. in der Lit.: 0,4 ± 2°)[69], welches noch mit $(CH_3)_3SiF$ verunreinigt ist. Die höhersiedende Fraktion stellt sich als Trimethylfluorsilan (Sdp. 15-18°) (Lit.: 16,4°)[70] heraus.

IV. Si-N-Spaltungsreaktionen am $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$

1. Umsetzung mit Anhydriden

Wie schon erwähnt, ermöglicht die Si-N-Bindung durch ihren p_π -d_π -Doppelbindungsanteil nucleophile Reaktionen. Von Anhydriden, z. B. $P_2O_3F_4$ und $S_2O_5F_2$, ist bekannt, daß nucleophile Agenzien die P-O-P-Bindung gemäß folgender Gleichung spalten.



Dieses Verfahren bietet eine elegante Möglichkeit, $P(O)F_2$- bzw. FSO_2-Gruppen in ein Molekül einzuführen, wie Untersuchungen der Si-N-Spaltung durch $P_2O_3F_4$[35,28,29] und $S_2O_5F_2$[29] zeigen.

N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid reagiert mit $P_2O_3F_4$ sowie $S_2O_5F_2$ in glatter Reaktion gemäß

(35) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2 + P_2O_3F_4 \longrightarrow F_2(O)P\text{-}NS(O)F_2 + (CH_3)_3SiOP(O)F_2$

(36) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2 + S_2O_5F_2 \longrightarrow FSO_2\text{-}NS(O)F_2 + (CH_3)_3SiOSO_2F$

N-Difluorphosphoryl-schwefeloxiddifluoridimid ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die in 72%iger Ausbeute anfällt. Seine Darstellung durch Umsetzung von

$P(O)F_2$-NH_2[71] mit $S(O)F_4$ ist nicht gelungen.
Die Verbindung wird von als Nebenprodukt entstandenem $(CH_3)_3SiOP(O)F_2$ durch Destillation über eine Kolonne getrennt und durch Spektren sowie Analyse charakterisiert. Fluorsulfurylschwefeloxiddifluoridimid - in 81%iger Ausbeute isoliert - ist eine klare Flüssigkeit, die bei 71-72° siedet. Seine Synthese ist schon früher beschrieben worden.

(37) FSO_2-NH_2[72] + $S(O)F_4$ $\xrightarrow{NaF}$ $FSO_2NS(O)F_2$ + 2 HF · NaF

(38) FSO_2NSO[73] + F_2 $\xrightarrow{U.V.}$ $FSO_2NS(O)F_2$

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein. Auch die Nebenprodukte, $(CH_3)_3SiOP(O)F_2$[74] und $(CH_3)_3SiOSO_2F$[75], werden durch Siedepunkte wie Spektren eindeutig belegt.
Einleiten von $P(O)F_3$ beziehungsweise $ClSO_2F$ in $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ ergibt keine Umsetzung.

Die Spaltung einer C-O-C-Bindung, wie im Trifluoressigsäureanhydrid, durch $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ mißlingt.

(39) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ + $CF_3C(O)$-O-$(O)CCF_3$ $\xrightarrow{\not\quad}$

$CF_3C(O)NS(O)F_2$ + $(CH_3)_3SiO(O)CCF_3$

Obwohl die Si-N-Bindung von $(CH_3)_3SiNR_2$[76] gegen $P_3N_3F_6$ nicht stabil ist - es bildet sich unter $(CH_3)_3SiF$-Abspaltung

$P_3N_3F_5NR_2$ - reagiert N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluorid nicht mit Hexafluorcyclotriphosphazen.

(40) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2 + P_3N_3F_6 \not\longrightarrow P_3N_3F_5NS(O)F_2 + (CH_3)_3SiF$

Das $P_3N_3F_5NS(O)F_2$ ist mittlerweile auf konventionellem Weg ($P_3N_3F_5NH_2 + S(O)F_4$)[77] dargestellt worden.

2. Umsetzung mit Chlor und Chlorwasserstoff

Die Si-N-Bindung im $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ ist jedoch gegen wasserfreie Halogenwasserstoffsäuren nicht stabil; es bildet sich in guter Ausbeute $HNS(O)F_2$ (80%) (s. auch Lit. [98]).
Da WIBERG und RASCHIG[68] bei der Umsetzung von Bis- und Tris(trimethylsilyl)-amin mit elementarem Chlor neben viel $(CH_3)_3SiCl$ auch $[(CH_3)_3Si]_2NCl$ finden, muß das Chlor mit einer polarisierten Bindung etwa folgender Art $\overset{\delta+}{Cl} - \overset{\delta-}{Cl}$ reagiert haben.
Eine Reaktion von Chlor mit N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid ergibt aber nicht das erwartete Chlor-schwefeloxiddifluoridimid, sondern ebenfalls Imidoschwefeloxiddifluorid. Dies läßt sich nur durch eine Halogenierung der Methylgruppen erklären, wobei der entstehende Chlorwasserstoff, wie oben angegeben, reagiert.
Dies ist ein erstaunlicher Befund, weil Methylgruppen am Silicium bisher nur mit Hilfe von UV-Licht[78,79] chloriert werden können. Wahrscheinlich wirken die Fluor-Atome der $NS(O)F_2$-Gruppe katalytisch, da $(CH_3)_3SiCl$ bei Anwesenheit

von katalytischen Mengen F_2[80] ohne UV-Licht mit Chlor reagiert. Die Umsetzung läuft demnach gemäß folgender Reaktionsgleichung

(41) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2 + Cl_2 \not\longrightarrow ClNS(O)F_2 + (CH_3)_3SiCl$

$\longrightarrow$ "$(ClCH_2)(CH_3)_2SiNS(O)F_2$" (Zw.) + HCl

$\downarrow$

$ClCH_2(CH_3)_2SiCl + HNSOF_2$

Hinweise auf das Zwischenprodukt (Zw.) finden sich nicht. Die Umsetzung von $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ und Chlor wird mit $(CH_3)_3N$ als HCl-Fänger wiederholt. Noch während des Auftauens (geschätzte Temperatur -100°) ereignet sich eine Explosion, die im Autoklaven eine hygroskopische, klebrige, polymere Masse zurückläßt.

Die Analyse des gewaschenen Produktes weist auf polymere Oxofluorthiazene hin.

Die Darstellung eines siliciumfunktionellen[81,82] Schwefeloxiddifluoridimids nach

(42) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2 + (CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow{81,82)} Cl(CH_3)_2SiNS(O)F_2 + (CH_3)_3SiCl$

gelingt nicht. Die zeitliche Verfolgung des Experiments mit ^{1}H-NMR-Messungen zeigt keine Reaktion der beiden Komponenten, auch nicht in Richtung einer Si-N-Spaltung.

3. Reaktionen an der SF-Bindung

Von besonderem Interesse sind für uns Verbindungen, die je eine S-N-Einfach- sowie eine S=N-Doppelbindung im gleichen Molekül enthalten. Es soll daher versucht werden, mit der $NS(O)F_2$-Gruppe im $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ andere Si-N-Bindungen zu spalten, analog zu Versuchen von MEWS et al[83,84], die die NSF_2-Gruppe für die Si-N-Spaltung benutzen und dadurch $R'NS(F)NR_2$-Verbindungen erhalten. Diese Umsetzung hat folgende Vorteile:

1) es entsteht nicht reaktives $(CH_3)_3SiF$
2) durch seinen niedrigen Siedepunkt destilliert $(CH_3)_3SiF$ sehr leicht aus dem Reaktionsgemisch ab
3) es treten keine Aminhydrofluoride auf, die zu unübersichtlichen Reaktionen führen können.

(43) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2 + (CH_3)_3SiNR_2 \rightarrow (CH_3)_3SiNS(O)F + (CH_3)_3SiF$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NR_2$

für $R = CH_3$ und C_2H_5

Wie die entsprechenden Versuche jedoch zeigen, findet keine Reaktion nach (Gleichung 43) statt.
In der Schutzfalle kondensiert zwar etwas $(CH_3)_3SiF$ - mit dem Massenspektrometer nachgewiesen - im ^{19}F-NMR-Spektrum des Destillationsrückstandes findet sich aber kein Signal, das einer $-N=S(O)F-NR_2$-Gruppe zugeordnet werden kann.
Von den Dialkylaminoschwefeloxidmonofluoridimiden sind eine Reihe von Verbindungen durch Substitution eines Fluoratoms

in Schwefeloxiddifluoridimiden hergestellt worden, gemäß:

$$(44)\quad R\text{-}N{=}S(O)F_2 + 2\ R'_2NH \longrightarrow R\text{-}N{=}\underset{\displaystyle NR'_2}{\overset{\displaystyle F}{S}}{=}O + R'_2NH.HF$$

z.B.: R=C_6H_5 und R'$_2$=C_5H_{10}[85]; R = FSO_2[73] und R' = CH_3,C_2H_5

Eine gute Methode, die zu sehr hohen Ausbeuten (80-90%) führt, ist von HALASZ und GLEMSER[13] entwickelt worden. Sie setzen Dialkylamino-schwefeloxidtrifluoride mit Bis(trimethylsilyl)-aminen um. Unter Abspaltung von 2 Mol Trimethylfluorsilan und der Ausbildung einer S=N-Doppelbindung erhält man die gewünschte Verbindung, gemäß:

$$(45)\quad R'_2NS(O)F_3 + R\text{-}N\left[Si(CH_3)_3\right]_2 \longrightarrow R\text{-}N{=}\underset{\displaystyle NR'_2}{\overset{\displaystyle F}{S}}{=}O + 2\ (CH_3)_3SiF$$

(R' = CH_3, C_2H_5; R'$_2$ = C_5H_{10}; R = CN, $CF_3C(O)$, CH_3)[14]
(R'$_2$N hier C_6H_5O; R = CN, $CF_3C(O)$, CH_3)[86]

Zur Darstellung von Trimethylsilyl-schwefeloxidmonofluoridimiden wird nach Gleichung (44) verfahren, wobei man in eine Ätherlösung von $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ bei -78° Dimethylamin einleitet. Nach Abfiltrieren des Aminhydrofluorids und Abziehen des Äthers bleibt statt der erwarteten Flüssigkeit ein farbloser Festkörper zurück. Wie sich aus Spektren und der Analyse ergibt, handelt es sich um $N_3S_3O_3F_2N(CH_3)_2$[87] (Trioxo-

S-dimethylamino-difluorcyclotrithiazen, "trimeres S-Dimethylaminosulfanurfluorid"). Diese Verbindung ist auch auf einem anderen Weg[87] dargestellt worden:

(46) $N_3S_3O_3F_3 + 2\ (CH_3)_2NH \longrightarrow N_3S_3O_3F_2N(CH_3)_2 + (CH_3)_2NH \cdot HF$

Die Synthese der Dimethylamino-Verbindung aus $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ läuft sicher nicht nach Gleichung (47) ab, da bisher kein Fall bekannt ist, daß Amine $(CH_3)_3SiF$ aus entsprechenden Silicium-Verbindungen freimachen.

(47) $3\ (CH_3)_3SiNS(O)F_2 \xrightarrow{R_2NH} [NS(O)F]_3 + 3\ (CH_3)_3SiF$

weiter nach Gleichung (46).

Die Reaktion läßt sich erklären als Folge einer Si-N-Spaltung durch nicht, vom schwach basischen $(CH_3)_2NH$, abgefangenen Fluorwasserstoff (48a)

(48).

(a) $(CH_3)_3Si\text{-}NS(O)F_2 + 2\ (CH_3)_2NH \longrightarrow \underset{(A)}{(CH_3)_3SiNS(O)FN(CH_3)_2} + (CH_3)_2NH \cdot HF$

(b) $(CH_3)_3Si\text{-}NS(O)F_2 + HF \longrightarrow HNS(O)F_2 + (CH_3)_3SiF$

(c) $(CH_3)_3Si\text{-}NS(O)F_2 + HNS(O)F_2 \longrightarrow \underset{(B)}{\text{"}HNS(O)F\text{-}NS(O)F_2\text{"}} + (CH_3)_3SiF$

(d) $(CH_3)_3Si\text{-}NS(O)F + \text{"}HNS(O)F\text{-}NS(O)F_2\text{"} \longrightarrow (CH_3)_3SiF + HF$
$N(CH_3)_2$
$+ N_3S_3O_3F_2N(CH_3)_2$

Das gebildete Imido-schwefeloxiddifluorid spaltet darauf die Si-N-Bindung im $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ unter Bildung von "B" (48c); "B" reagiert sofort mit vorhandenem Schwefeloxidmonofluoridimid unter Ringbildung zu HF, $(CH_3)_3SiF$ sowie $N_3S_3O_3F_2N(CH_3)_2$.

Das entsprechende Diäthylamino-Produkt kann nicht isoliert werden, da es durch Aminhydrofluorid zersetzt wird. Der Siedepunkt von 107-108°/0,15 mmHg stimmt jedoch mit dem des $N_3S_3O_3F_2N(C_2H_5)_2$[87] überein, somit ist auch durch $(C_2H_5)_2NH$ Trimerisierung eingetreten.
Gegen einen Zerfall nach

(49) $n\ (CH_3)_3SiNS(O)F_2 \longrightarrow n\ (CH_3)_3SiF + \left[-N{=}S(=O)F-\right]_n$

ist N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid relativ beständig. Die intramolekulare Abspaltung von $(CH_3)_3SiF$ scheint sich nur langsam zu vollziehen, besonders bei hochreinem $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$. Das weniger saubere Produkt kann man durch Kochen unter Rückfluß in höher als 80° siedenden, inerten Lösungsmitteln wie Dioxan, Tetrachloräthan unter Bildung von Trimethylfluorsilan zu einem polymeren Oxofluorthiazen ("Sulfanurfluorid") zersetzen.
Das monomere $[N{\equiv}S(O)F]$ dürfte nicht abzufangen sein.
Die im Hochvakuum flüchtigen Produkte der thermischen Zer-

setzung werden durch eine Kombination von präparativem Gaschromatographen und Massenspektrometer getrennt und gleichzeitig nachgewiesen. Es lassen sich eindeutig identifizieren: $(CH_3)_3SiF$, $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$, etwas $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ sowie Tetrachloräthan. Trimeres Oxofluorcyclothiazen wird nicht gefunden. Bisher hat man das polymere Oxofluorthiazen durch Umsetzen von Ammoniak[32] mit $S(O)F_4$ bzw. durch Zersetzen von $HNS(O)F_2$[33] mit CsF erhalten.

Ein ähnlich polymeres Produkt kann durch Reaktion von N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid mit Cäsiumfluorid synthetisiert werden. Die Polymeren sind durchscheinende, zähe gummiartige Produkte, die sich weder in polaren noch unpolaren organischen Lösungsmitteln, auch nicht in wäßrigen Säuren lösen. In $P(O)Cl_3$ oder Dimethylformamid bilden sich ca. 3-5%ige Lösungen. Heiße 10%ige Natronlauge hydrolysiert die Polymeren sehr schnell. Die Polymeren sind bis +200° beständig.

4. Si-N-Spaltung mit anorganischen Fluoriden

Man kann $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ mit CsF zu $CsNS(O)F_2$ umsetzen nach

(50) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2 + CsF \longrightarrow CsNS(O)F_2 + (CH_3)_3SiF$

Die Reaktion hängt stark von der Reinheit des N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimids und vom Trocknungsgrad des CsF ab; die Ausbeuten schwanken zwischen ca. 60 und 100%. Die Fluorierung läuft nur nach Erwärmen ab. Bei unvollständigem Umsatz kann das überschüssige CsF nur durch Wasser entfernt werden, wobei sich aus dem $CsNS(O)F_2$ natürlich $[NS(O)F]_n$ bildet. Dieses Polymere fällt dabei in sehr guter Reinheit an. Bisher ist $CsNS(O)F_2$[43] nur im Gemisch mit $Cs(OCF_3)$ gemäß

(51) $FC(O)\text{-}NS(O)F_2 + 2\ CsF \longrightarrow CsNS(O)F_2 + CsOCF_3$

dargestellt worden.

Quecksilber-bis(schwefeloxiddifluoridimid)

Es ist bekannt, daß HgF_2 die Si-N oder die C-N-Bindung unter Bildung von 2 Hg-N-Bindungen spaltet.

(52) $2\ C(O)F\text{-}NSF_2 + HgF_2 \longrightarrow Hg(NSF_2)_2$[40] $+ 2\ C(O)F_2$

(53) $2\ (CH_3)_3SiNSO + HgF_2 \longrightarrow Hg(NSO)_2$[89] $+ 2\ (CH_3)_3SiF$

Das $Hg(NSO)_2$ ist stabil, während das Quecksilber-bis(schwefeldifluoridimid) schon bei Raumtemperatur einen geringen NSF-Druck besitzt. Die Darstellung von $Hg(NS(O)F_2)_2$ ist schon GLEMSER, MEWS und HALASZ[43] gelungen, nach:

(54) $2\ C(O)F\text{-}NS(O)F_2 + HgF_2 \xrightarrow{130°} Hg\left[NS(O)F_2\right]_2 + 2\ C(O)F_2$

Die Quecksilberverbindung fällt bei dieser Methode relativ unsauber an.
Mit der Umsetzung von N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid und HgF_2, gemäß

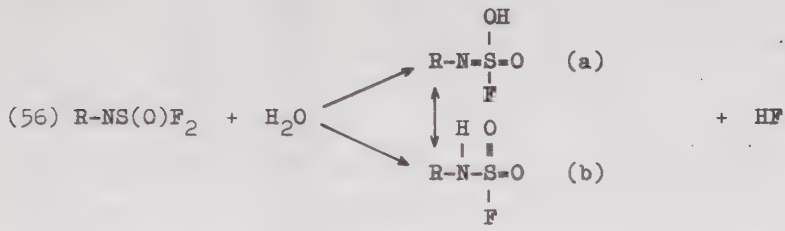
(55) $2\ (CH_3)_3SiNS(O)F_2 + HgF_2 \longrightarrow Hg\left[NS(O)F_2\right]_2 + 2\ (CH_3)_3SiF$

steht eine Methode zur Verfügung, sehr sauberes Quecksilber-bis(schwefeloxiddifluoridimid) zu isolieren. Es ist eine farblose Substanz, die etwas hydrolytisch empfindlich ist. Sie löst sich gut in Äther, schlecht in Wasser, ist unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und läßt sich aus Chloroform umkristallisieren. Sein stark kovalenter Charakter, der fast allen Quecksilberverbindungen eigen ist, (z. B. $Hg(NO_3)_3$, $HgCl_2$) zeigt sich im erwähnten Löseverhalten, im niedrigen Schmelzpunkt von 107° sowie in seinem Sublimationsverhalten (lange farblose Nadeln bei 130°-140°/P < 0,01 mmHg).
Im Gegensatz zu $Hg(NSO)_2$ und $Hg(NSF_2)_2$ schmilzt $Hg\left[NS(O)F_2\right]_2$ unzersetzt, es ist stabil bis +200°.

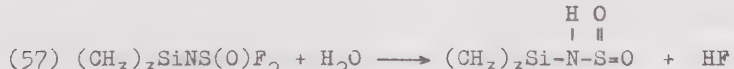
$Hg[NS(O)F_2]_2$ und $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ sind inzwischen gleichzeitig und unabhängig von uns [90] von anderen Autoren[91] auf demselben Weg synthetisiert worden.

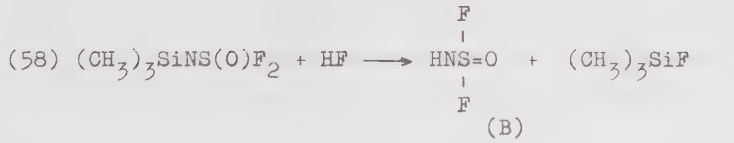
5. Hydrolyse von $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$

Die Hydrolyse von $NS(O)F_2$-Verbindungen ist einige Male untersucht worden, z.B. für H-[88], FSO_2-[73] u.a.. Schwefeloxiddifluoridimide werden nur langsam von Wasser bzw. verd. Säuren angegriffen, sie reagieren jedoch schnell mit verd. Alkalilösungen.



Da bei der Hydrolyse von $FSO_2NS(O)F_2$[73] $HN(SO_2F)_2$ entsteht, kann man die Form (b) als die wahrscheinlichere annehmen. Bei der Hydrolyse von $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ konkurrieren zwei Reaktionen miteinander.





Als Tetraphenylarsonium-Salz kann nur das Produkt (B) gefällt werden; es entspricht laut Analyse und IR-Spektrum dem Literaturprodukt[73].

6. Spektroskopischer Teil

IR-Spektren

$S_3N_3O_3F_2$-$N(CH_3)_2$ fest, in KBr

3020 w, 2950 m, 1470 m, 1455 w, 1430 w, 1380 vs,
1365 sh, 1320 sh, 1295 s, 1260 sh, 1150 sh, 1130 vs,
1050 m, 1022 w, 970 m, 865 m, 850 m, 825 s,
740 vs, 692 m, 550 m, 520 vs, 460 m, 405 m,
380 m, 350 m

Da der Grundkörper - das $[NS(O)F]_3$ - noch nicht IR-spektroskopisch zugeordnet worden ist, kann sehr wenig über die IR-Banden gesagt werden.
Bei den starken Banden um 825 bzw. 740 cm^{-1} dürfte es sich um SF-Schwingungen handeln. Die Absorptionen bei 1380 und 1295 cm^{-1} werden den NSO-Schwingungen, die Banden bei 1130 cm^{-1} den N-S-N-Ringschwingungen zugeordnet.

IR-Spektrum des $Hg[NS(O)F_2]_2$

Beim Verreiben des $Hg[NS(O)F_2]_2$ mit KBr wird das Gemisch hygroskopisch. Der KBr-Preßling verfärbt sich rosa. Es findet tatsächlich ein Kalium-Brom-Austausch statt, so daß hier das IR-Spektrum des $K\text{-}NS(O)F_2$ vorliegt. Wie man sieht, ist $K\text{-}NS(O)F_2$ erheblich ionischer als das $Hg[NS(O)F_2]_2$.

Die NSO- und SF-Schwingungen sind nach tieferen Wellenzahlen verschoben. Die Banden des Spektrums gleichen denen des Tetraphenylarsonium-Salzes.

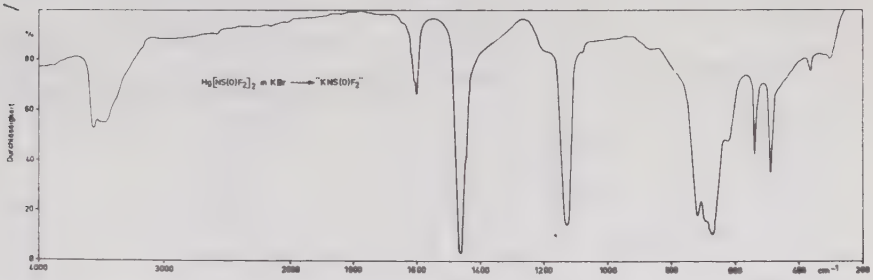


Abb. 2 "$KNS(O)F_2$" aus $Hg\left[NS(O)F_2\right]_2$ in KBr

Beim $Hg\left[NS(O)F_2\right]_2$ sind interessanterweise im Erwartungsbereich der NSO-Schwingungen statt 2 Banden v i e r zu erkennen. Die Bandenaufspaltung im Bereich ν_{as} NSO beträgt ca. 58 cm^{-1}, für den Bereich ν_{s} NSO 30 cm^{-1}.
Diese Erscheinung tritt häufiger bei Festkörperspektren[128] auf und ist durch die Strukturverhältnisse in der Elementarzelle bedingt. Beim $Hg\left[NS(O)F_2\right]_2$ müssen deshalb zwei Moleküle in der Elementarzelle vorliegen, die nicht im gleichen Takt miteinander schwingen, wodurch verschiedene Absorptionen im IR-Spektrum hervorgerufen werden.

Tabelle 2

$Hg[NS(O)F_2]_2$ in Nujol	$Hg[NS(O)F_2]_2$ in KEL-F Öl	$Hg[NS(O)F_2]_2$ in KBr "$KNS(O)F_2$"
	1462 s ν_{as}	1460 vs ν_{as} NSO
1410 sh	1404 s (br) ν_{as} NSO	1370 vw
1224 s ν_s		
1194 s ν_s NSO		1126 vs ν_s NSO
785 vs (br) ν_{as} SF	785 vs (br)	
725 sh ν_s SF		716 s ν_{as} SF
		690 sh
		672 vs ν_s SF
645 w		
615 w		625 sh
550 sh		
538 m		538 m
493 m		489 m

Zusätzlich sind noch folgende Wasserbanden in der Abb. 2 zu erkennen:

3560 m ν_{as} H_2O, 3520 sh, 3480 m ν_s H_2O, 1600 m δ H_2O.

Tabelle 3

IR-Spektren von $(C_6H_5)_4As$-Verbindungen

$-NS(O)F_2$ [73]		$-NS(O)F_2$ hier)		$-Cl$ p.a.		$HNS(O)F_2$ (fl.)
		3050 w		3040 w		
		1573 w		1572 w		
1488 s		1478 s		1475 s		
1458 vs	+	1450 vs	+			1420
1445 vs		1435 vs		1432 vs		
		1333 w		1330 w		
1295 s		1306 w		1306 w		
		1184 w		1178 w		
1126 s	+	1118 s	+			1200
1083 s		1077 vs		1077 vs		
		1016 w		1016 w		
1000 s		994 s		993 s		
		912 w		920 w		
		848 w		850 w		
747 vs		742 vs		754 vs		
				738 vs		
686 s		687 vs		685 vs		
		680 s		680 sh		
650 s	+	652 vs	+			910
617 s	+	616 vs	+			800
		610 sh		610 w		
		526 m	+	510 w		540
475 s		473 vs		473 s		
457 s		454 vs		462 vs		
				450 sh		
		351 s		360 m		
				348 s		
		344 s		340 s		

Zusätzlich treten bei $(C_6H_5)_4AsCl.H_2O$ p.a. noch folgende Wasserbanden auf: 3410 ν_{as} H_2O, 3360 ν_s H_2O, 1620 δ H_2O.

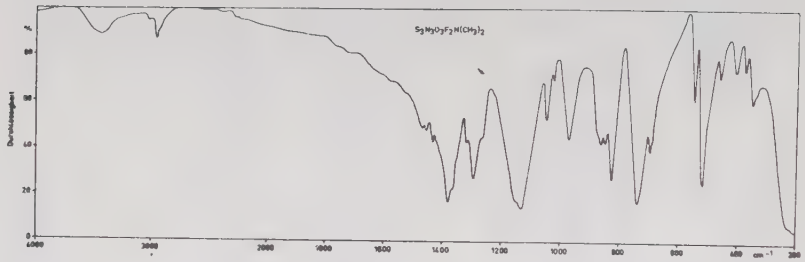


Abb. 3 IR-Spektrum von $S_3N_3O_3F_2N(CH_3)_2$ in KBr

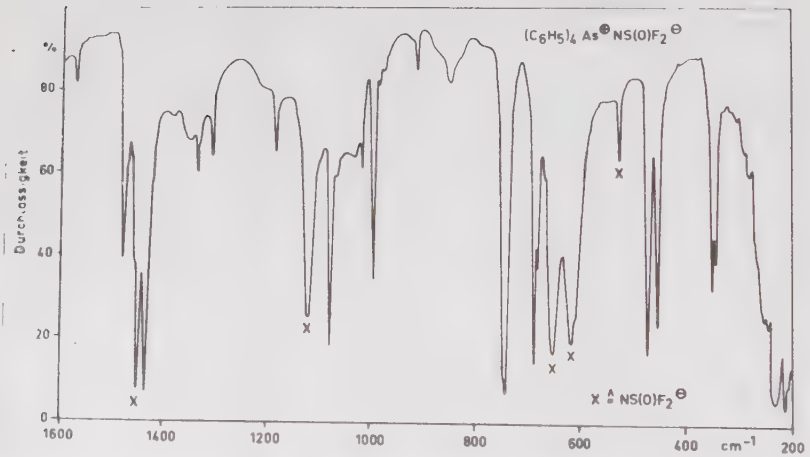


Abb. 4 IR-Spektrum von $(C_6H_5)_4AsNS(O)F_2$ in KBr

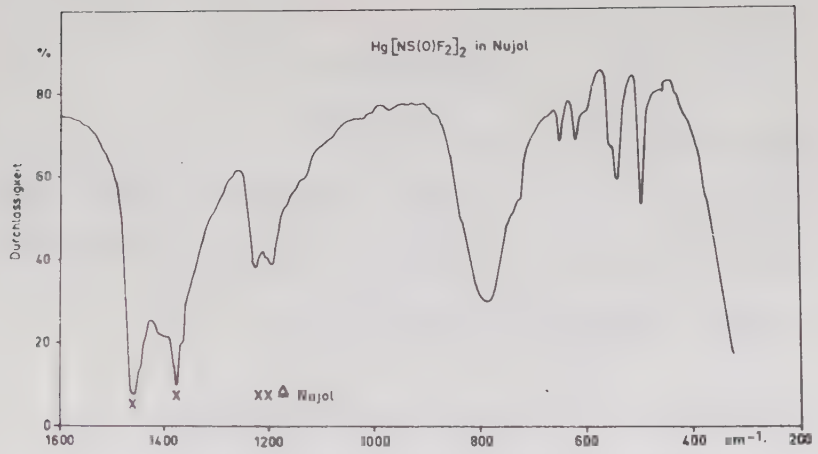


Abb. 5 $Hg[NS(O)F_2]_2$ in Nujol

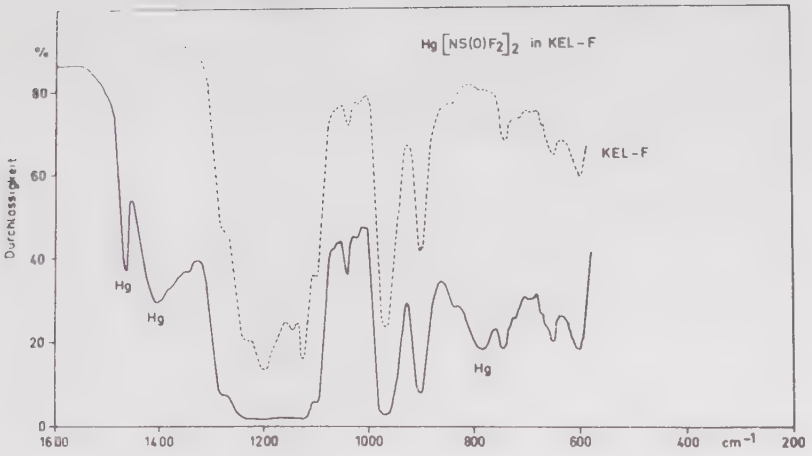


Abb. 6 $Hg[NS(O)F_2]_2$ in KEL-F Öl

NMR-Spektren

^{19}F-NMR-Spektrum von $P(O)F_2$-$NS(O)F_2$

Man findet hier die erwartete Multiplett-Struktur, da der Phosphor das Triplett für die $P(O)F_2$-Gruppe zu zwei Tripletts aufspaltet. Das Gleiche geschieht mit dem Triplett der $S(O)F_2$-Gruppe, es wird daraus ein Dublett vom Triplett.
Folgende Parameter lassen sich berechnen:

$\delta\,^{19}F$ (SOF_2) = -47,0 ppm Dublett vom Triplett

$\delta\,^{19}F$ (POF_2) = +72,5 ppm 2 Tripletts

Kopplungskonstanten

$^4J_{FF}$ = 5,8 Hz $^3J_{FP}$ = 4,6 Hz $^1J_{FP}$ = 1005 Hz

Das ^{19}F-Nmr-Spektrum von $Hg[NS(O)F_2]_2$ in organischen Lösungsmitteln zeigt die erwarteten Singuletts.

$\delta\,^{19}F$ = -60,1 ppm Äther
$\delta\,^{19}F$ = -58,3 ppm CH_2Cl_2
} gesättigte Lösungen

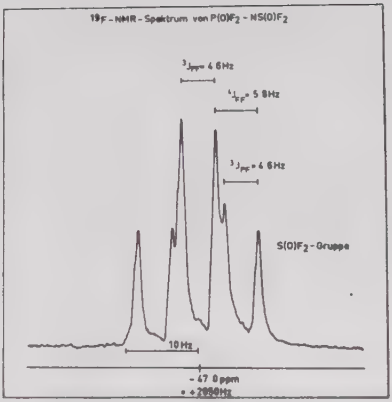


Abb. 7 a ^{19}F-NMR-Spektrum von P(O)F_2-NS(O)F_2: S(O)F_2-Gruppe

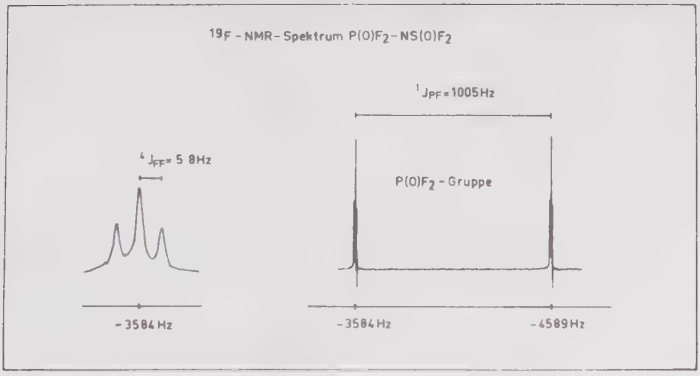


Abb. 7 b ^{19}F-NMR-Spektrum von P(O)F_2-NS(O)F_2: P(O)F_2-Gruppe

7. Experimenteller Teil

$P_2O_3F_4$ wird nach einer Vorschrift von ROBINSON[92] aus $HOP(O)F_2$ (+) und P_4O_{10} gewonnen. Diese Methode gibt nach einmaliger Anwendung und Destillation über eine Kolonne ein relativ sauberes Produkt, das aber immer mit Difluorphosphorsäure verunreinigt ist. Wir haben gefunden, daß man durch erneute Umsetzung des $P_2O_3F_4$ mit P_4O_{10} ein von $HOP(O)F_2$ völlig freies Produkt erhält.
Sdp. 72° Ausbeute: 50-60%

$S_2O_5F_2$[93] läßt sich aus Fluorsulfonsäure und Cyanurchlorid herstellen; Fluorsulfonsäure wird durch Destillation technischer Säure gewonnen. Sdp. 51° Ausbeute: 85%

POF_3 erhält man durch Fluorierung von $P(O)Cl_3$ mit NaF[23a] in Sulfolan. Sdp. -39° Ausbeute: 35%

$ClSO_2F$ ist ein Produkt der Fluorierung von SO_2Cl_2 mit NaF[23a] in Acetonitril. Sdp. 5-7° Ausbeute: 41%

$(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$[94] und $(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$[64] werden - in Abwandlung der Literaturvorschriften - ohne Lösungsmittel durch Zutropfen von $(CH_3)_3SiCl$ zu $(CH_3)_2NH$ (bei -20°) und $(C_2H_5)_2NH$ (bei 0°) im Molverhältnis 1:2,5 hergestellt.

$(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$ Sdp. 86°
$(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$ Sdp. 127° Ausbeuten: ca. 65%

(+) Ozark Mahoning Com., Tulsa, Oklahoma, USA

Spaltungsreaktionen mit

$\underline{P_2O_3F_4}$ In einem 100 ml Zweihalskolben, versehen mit Tropftrichter, Rückflußkühler und nachgeschalteter Kühlfalle, werden 34,6 g (200 mMol) N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid auf 0° gekühlt; hierzu läßt man unter Rühren 37,2 g (200 mMol) $P_2O_3F_4$ tropfen. Die Farbe der Lösung schlägt dabei von farblos über gelb nach rot um. Nach langsamem Auftauen beschleunigt man die Reaktion durch Erwärmen auf 35° (3 h) und 65° (12 h). Während der Umsetzung und der folgenden Destillation kondensiert in der Schutzfalle 3,5 g Substanz: $P(O)F_3$. Nach fraktionierter Destillation bei 185 mmHg über eine 10 cm lange Kolonne werden 26,6 g (144 mMol) $P(O)F_2$-$NS(O)F_2$ erhalten. Diese Verbindung ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Sdp. 35,5°/185
Der Siedepunkt wird bei 761 mmHg zu +67° (unter Zersetzung) bestimmt.
Ausbeute: 26,6 g (72%)
F_4NO_2PS (185,0)

Ber.	F 41,07	N 7,57	P 16,74	S 17,33
Gef.	F 40,41	N 7,33	P 16,96	S 16,98

Das Massenspektrum von $P(O)F_2NS(O)F_2$ zeigt folgende Bruchstücke: m/e 185 M^+ (63%), 174 $(CH_3)_3SiOPOF_2^+$ (0,5%), 166 $FPONSOF_2^+$ (62%), 158 $(CH_3)_2SiNSOF_2^+$ (2%), 104 POF_3^+ (100%), 100 $NSOF_2^+$ (24%), 85 POF_2^+ (97%), 81 $NSOF^+$ (83%), 67 SOF^+ (80%), 51 SF^+ (23%), 50 PF^+ (11%), 48 SO^+ (74%), 46 SN^+ (48%).

Der Destillationsrückstand besteht aus $(CH_3)_3SiOP(O)F_2$; von ihm werden 32,3 g (186 mMol) rein erhalten, was einer Ausbeute von 93% entspricht.

Sdp. 80-82°/185 sowie 117°/761

IR-Spektrum von $(CH_3)_3SiOP(O)F_2$: 3000 m, νCH_3, 1430 m δCH_3, 1360 vs νPO, 1270 s, 1120 vs νSiO, 940 s ν_{as} PF, 910 vs ν_s PF, 855 vs (br), 770 m δCH_3-Si in Übereinstimmung mit den Literaturwerten[74].

NMR-Spektren von $(CH_3)_3SiOP(O)F_2$

$\delta\, ^1H$ = -0,33 ppm Singulett

$\delta\, ^{19}F$ = +83,9 ppm Dublett J_{FP} = 985 Hz

Übereinstimmung mit den Literaturwerten[124] ist gegeben.

$S_2O_5F_2$ In der eben beschriebenen Apparatur kommen 24,2 g (140 mMol) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ und 21,0 g (140 mMol) $S_2O_5F_2$ zur Reaktion. Die Umsetzung verläuft heftig, so daß gekühlt werden muß; danach darf das Gemisch 4 h bei 50° weiterreagieren. Die Destillation über eine Kolonne ergibt 20,8 g einer klaren, stechend riechenden Flüssigkeit.

Sdp. 48°/300 sowie 71°/753[72]

Ausbeute: 20,8 g (81%)

$F_3NO_3S_2$ (183,1)

Ber.	F 31,12	N 7,65	S 35,02
Gef.	F 31,21	N 7,71	S 34,87

IR-Spektrum von FSO_2-$NS(O)F_2$[72]

1450 vs (ν_{as} NSO), 1435 vs νSO_2, 1240 sh, 1220 vs ν_s NSO/ ν_s SO_2, 880 s ν SF von FSO_2, 855 sh, 810 s, 745 m, 710 s, 550 s.

^{19}F-NMR-Spektrum[72]

Durch Kopplung der Fluoratome erhält man im ^{19}F-NMR-Spektrum ein Dublett und ein Triplett.

F-SO_2-Gruppe $\delta^{19}F$ = -59,3 ppm Triplett

$NS(O)F_2$-Gruppe $\delta^{19}F$ = -44,3 ppm Dublett

Kopplungskonstante J_{FF} = 8,5 Hz

Der Rückstand siedet bei 82°/100 mmHg (extrapol. 136-138°/ 760[75]); es können 21,0 g rein erhalten werden. Als Nebenprodukt der obigen Reaktion entsteht eindeutig das sehr stark hydrolyseempfindliche $(CH_3)_3SiOSO_2F$.

NMR-Spektren von $(CH_3)_3SiOSO_2F$

Da das Fluoratom nicht mit den Methylprotonen koppelt, zeigen die Spektren die erwarteten Singuletts.

δ^1H = -0,23 ppm (Lit.: [75] -0,25 ppm)

$\delta^{19}F$ = -58,7 ppm

Einfaches Einleiten von $P(O)F_3$ bzw. $ClSO_2F$ in $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ sowie die Reaktion im Autoklaven bringen keinen Erfolg.

Chlorwasserstoff In einem Autoklaven werden 21,8 g (126 mMol) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ und 4,5 g (126 mMol) HCl 24 h auf 50° erwärmt. Die Destillation der flüchtigen Produkte über eine 20 cm lange Kolonne mit Kolonnenkopf ergibt 10,1 g $HNS(O)F_2$ und $(CH_3)_3SiCl$ (Sdp. 57°)
Sdp. 43°
Ausbeute: 10,1 g (80%)

IR-Spektrum von $HNS(O)F_2$

3360 m, 1430 vs, 1210 vs, 900 s, 820 m

^{19}F-NMR-Spektrum: δ^{19}_F = -52,4 ppm Singulett

Chlor In den mit 22,0 g (127 mMol) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ gefüllten Autoklaven werden 9,0 g (127 mMol) Cl_2 einkondensiert. Nach einer Reaktionszeit von 24 h bei +50° zieht man die flüchtigen Produkte in eine Falle (Gewicht: 29,8 g). Es bleiben 1,2 g nicht flüchtiger Rückstand. Der Falleninhalt wird bei Normaldruck destilliert, wobei in der Schutzfalle 6,2 g (88 mMol) Cl_2 kondensieren. Weiter erhält man eine Fraktion bis 55° (4,5 g) sowie eine zweite Fraktion 46-48°/160 mmHg (13,0 g), der Rest (5,5 g) siedet nach Abziehen des noch verbliebenen $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ bei 112° ($ClCH_2(CH_3)_2SiCl$[78] Sdp. = 115°). Nach weiteren vorsichtigen Destillationen kann man aus der ersten Fraktion 1,5 g sauberes $HNS(O)F_2$ isolieren (Sdp. = 42°), während die zweite Fraktion aus überschüssigem $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ besteht. Ausbeute an $HNS(O)F_2$ (12%)

Chlor und Trimethylamin Der obige Versuch wird unter Zusatz von Trimethylamin als HCl-Fänger wiederholt. Der Siedepunkt des $N(CH_3)_3$ ist weit genug von dem des $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ entfernt, um bei unvollständigem Umsatz eine vernünftige Trennung zu erreichen.

In einem Autoklaven werden 10,9 g (63 mMol) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$, 4,5 g (63 mMol) Cl_2 sowie 3,7 g (63 mMol) $N(CH_3)_3$ nacheinander einkondensiert. Während des Auftauens ereignet sich nach kurzer Zeit (15 min) eine Explosion, die aber trotz ihrer Heftigkeit noch ca. 10 g einer polymeren Masse im Autoklaven läßt. Dieses schwarzbraune Polymer riecht verbrannt und ist hygroskopisch; seine Konsistenz ist "klebrig", man kann daraus lange Fäden ziehen, die nicht wieder zurückschnellen. Wenn dieses Polymere mit Äther oder auch Wasser gewaschen wird, erhält man eine härtere, gummiartige Masse.

Analyse dieses gewaschenen Produktes:

Ber.	N 17,28	S 39,55
Gef.	N 19,3	S 38,4

Umsetzung mit $(CH_3)_3SiNR_2$

In einem 50 ml Zweihalskolben - versehen mit einem Tropftrichter und einem Rückflußkühler mit anschließender Schutzfalle - werden 10,9 g (63 mMol) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ vorgelegt. Bei Raumtemperatur tropft man 7,4 g (63 mMol) $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$ zu und kocht 48 h unter Rückfluß, wobei sich eine klare gelbe Lösung bildet. In der Schutzfalle kondensieren bei -183° 0,8 g Substanz. Beim vorsichtigen Abdestillieren bleibt kein Rück-

stand, der als $(CH_3)_3SiNS(O)FN(CH_3)_2$ zu definieren wäre. Mit $(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$ wird die obige Reaktion unter gleichen Bedingungen wiederholt.

9,5 g (55 mMol) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ und
8,0 g (55 mMol) $(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$

Auch hier ist keine Reaktion zu beobachten.

Reaktionen mit $HN(CH_3)_2$ und $HN(C_2H_5)_2$

In einem auf -78° gekühlten 500 ml Zweihalskolben werden 24,2 g (141 mMol) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$, in 300 ml Äther, mit 12,6 g (280 mMol) Dimethylamin zur Reaktion gebracht. Es fällt sofort Aminhydrofluorid aus, beim Erwärmen der Lösung verstärkt sich dieser Niederschlag; der Niederschlag wird mit einer Stickstoffiltrationsanlage abgetrennt. Nach Abziehen des Äthers bleibt ein Rückstand (10,5 g) aus farblosen Kristallen. Man reinigt sie durch Sublimation im Ölpumpenvakuum: Sublimationstemperatur 45°/0,1 mmHg.
Die farblosen Kristalle können eindeutig als $N_3S_3O_3F_2N(CH_3)_2$ identifiziert werden.
Ausbeute: 9,0 g (72%)
Schmp. 61° Lit.: 61,5°[87]
Analyse: $C_2H_6F_2N_4S_3O_3$ (268,27)

Ber.	C 8,95	H 2,25	F 14,16	N 20,88	S 35,85
Gef.	C 9,03	H 2,31	F 14,03	N 21,09	S 35,77

Der obige Versuch wird mit Diäthylamin wiederholt, wobei

eine Flüssigkeit zurückbleibt. Bei der Destillation im Ölpumpenvakuum zerstört gelöstes $(C_2H_5)_2NH.HF$ wiederholt auch die schon isolierten Produkte durch spontane Zersetzung im Destillationskolben. Der gefundene Siedepunkt stimmt mit dem Literaturwert überein, so daß auch hier das zyklische Produkt $N_3S_3O_3F_2N(C_2H_5)_2$ vorliegen muß.

Sdp. 107-108°/0,15 (Lit.: 62°/0,01)[87]

Massenspektrum von $S_3N_3O_3F_2$-$N(CH_3)_2$

m/e 32 S^+, 42 $N(CH_2)^+$, 43 $NCH_3CH_2^+$, 44 $N(CH_3)_2^+$, 46 SN^+, 48 SO^+, 63 $HNSO^+$, 64 SO_2^+, 67 SOF^+, 76 $(CH_3)_2NS^+$, 80 SO_3^+, 82 $HNSOF^+$, 92 $(CH_3)_2NSO^+$, 101 $HNSOF_2^+$, 148 $N(SOF)_2^+$, 163 HNSOFNSOF$^+$?, 208 $S_3N_3O_2F_2^+$, 224 $S_3N_3O_3F_2^+$, 226 $S_3N_3O_3F_2H_2^+$, 267 M^+-H, 268 M^+

Da es sich um eine Festkörpermessung handelt, werden keine relativen Intensitäten angegeben.

Darstellung von $\left[NS(O)F\right]_n$

9,5 g (55 mMol) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ werden drei Tage in 50 ml Tetrachloräthan unter Rückfluß erhitzt, wobei in einer dem Rückflußkühler angeschlossenen Kühlfalle 4,0 g (43,5 mMol) $(CH_3)_3SiF$ kondensieren. Nach Abziehen des restlichen $(CH_3)_3SiNSOF_2$ und des Lösungsmittels im Hochvakuum verbleiben 3,5 g $\left[-N{=}S(O)F-\right]_n$. Um ein sauberes Produkt herzustellen, muß man das Polymere oft mit Äther waschen und lange im Hochvakuum trocknen.

Ausbeute: 70% (bez. auf $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$)

Analyse $(FNOS)_n$ [monomer nicht existent] (81,0)

Ber.	F 23,44	N 17,28	S 39,55		
Gef.	F 23,72	N 17,04	S 38,92	C 0,32	H 0,18

In einem Autoklaven werden zu 10,6 g (70 mMol) CsF 12,1 g (70 mMol) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ gegeben. Nach 48 h bei 40° kann man im Hochvakuum 6,4 g (70 mMol) $(CH_3)_3SiF$ in einer Kühlfalle kondensieren. Man kann 16,3 g (70 mMol) $CsNS(O)F_2$ isolieren - eine etwas gummiartige Verbindung. Wäscht man diese mit Wasser und dann mit Äther, so bildet sich sehr reines, polymeres $\left[-NS(O)F-\right]_n$.
Analyse für $\left[NS(O)F\right]_n$ ähnlich wie oben angegeben.
Analyse: CsF_2NOS (232,97)

Ber.	N 6,01	S 13,76
Gef.	N 5,9	S 13,6

Bei manchen Versuchen reagiert das CsF nicht vollständig, so daß sich Produkte mit überschüssigem CsF bilden. Durch Waschen mit Wasser wird auch daraus $\left[-NS(O)F-\right]_n$. Auch der Zusatz katalytischer Mengen Wasser von Anfang an, bewirkt ein schnelles Durchreagieren bis zum Polymeren.

Hydrolyse von $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$

Zu 4,05 g (9,3 mMol) $(C_6H_5)_4AsCl \cdot H_2O$ (10%ige, wäßrige Lösung) werden bei 20° unter Rühren 1,61 g (9,3 mMol) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ getropft. Nach etwa 30 sec bildet sich langsam ein farbloser Niederschlag, der im Laufe der Zeit zunimmt. Nach 4 h Gesamtreaktionszeit wird der Niederschlag über eine Mikronutsche abgesaugt, mit viel Wasser und wenig Methanol

gewaschen. Nach langem Trocknen im Hochvakuum bei 120°, bleiben 1,83 g farbloses Tetraphenylarsonium-imidodifluorsulfat.

Schmp. ab 265° Erweichen der Substanz

ab 295° Zersetzung

Ausbeute: 1,83 g (41%)

Analyse: $C_{24}H_{20}AsF_2NOS$ (483,40)

ber.	C 59,63	H 4,17	As 15,50	F 7,86	N 2,90	S 6,63
gef.	C 57,23	H 3,90	As 14,40	F 8,2	N 3,07	S 7,06

Reaktion mit HgF_2

Zu 11,9 g (50 mMol) HgF_2 in einem Autoklaven werden 17,3 g (100 mMol) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ gegeben und der Inhalt unter Rühren 48 h bei 85° gehalten. Bei Raumtemperatur können 9,2 g (100 mMol) $(CH_3)_3SiF$ im Hochvakuum aus dem Autoklaven entfernt werden. Man gewinnt so völlig trockenes $\left[Hg\ NS(O)F_2\right]_2$. Das feste Rohprodukt ist schwach grüngefärbt; es wird durch Umkristallisieren aus Chloroform farblos. Da sich $Hg\left[NS(O)F_2\right]_2$ nur wenig in $CHCl_3$ löst, ist diese Methode nicht zur Säuberung größerer Mengen geeignet. Durch Sublimation im Hochvakuum bei 130-140° gewinnt man sehr sauberes Quecksilber-bis(schwefeloxiddifluoridimid) in langen Nadeln, die bei 94° erweichen und bei 107° schmelzen.

Da man häufig das $Hg\left[NS(O)F_2\right]_2$ nicht völlig aus dem Autoklaven herauskratzen kann, ist die Reaktion von HgF_2 mit $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ in Methylenchlorid von Vorteil. Zweckmäßig ist ein Überschuß an N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid, der später mit dem CH_2Cl_2 zusammen abgesaugt wird.

Die Ausbeute beträgt auch hier 100%.

Schmp. +107° Subl. 130-140°/P < 0,01 mmHg

$F_4HgN_2O_2S_2$ (400,7)

Ber.	F 18,96	N 6,99	S 16,00
Gef.	F 19,11	N 6,93	S 16,03

Debye-Scherrer Aufnahme (Cu-K_α-Strahlung, 2 h belichten)

d-Werte (relat. Intensität)

4,474 (9), 3,649 (9), 3,416 (7), 3,165 (10), 2,905 (10), 2,723 (4), 2,570 (3), 2,442 (3), 2,306 (2), 2,249 (2), 2,018 (6), 1,921 (2), 1,837 (2), 1,747 (7), 1,710 (3), 1,630 (4), 1,362 (4)

V. Spaltungsreaktionen der Hg-N-Bindung

1. Halogene und Chlorwasserstoff

Wie aus der Literatur bekannt ist, läßt sich die Quecksilber-Stickstoff-Bindung leicht spalten, gemäß

(59)

Man bevorzugt Elementchloride, da bei Fluoriden das entstehende Quecksilberdifluorid häufig zu unübersichtlichen Reaktionen führt. GLEMSER, MEWS und ROESKY haben aus $Hg(NSF_2)_2$ mit den Halogenen alle entsprechenden $X\text{-}NSF_2$[40]-Verbindungen (X = F[41], Cl, Br, J) synthetisieren können. Man kann auch bequem $Hg(NS)_2$ mit S_2Cl_2[95] bzw. $SOCl_2$[96] sowie das $Hg(NSO)_2$ mit Br_2 zu Br-NSO[97] umsetzen.

$FNS(O)F_2$ und $ClNS(O)F_2$ sind bisher nach J.K. RUFF[42] aus $FC(O)\text{-}NS(O)F_2$, CsF und den Halogenen dargestellt worden. Mit dem Quecksilber-bis(schwefeloxiddifluoridimid) steht eine Ausgangssubstanz zur Verfügung, aus der man bequem die $X\text{-}NS(O)F_2$-Verbindungen erhalten kann.

X = F, Cl[43], Br[98], J[98]

Da Schwefeloxiddifluoridimide allgemein erst bei höheren Temperaturen als die Schwefeldifluoridimide reagieren, wird die Umsetzung von $Hg\left[NS(O)F_2\right]_2$ mit Cl_2 und Br_2 bei 80-100°

vorgenommen. $ClNS(O)F_2$ läßt sich in 70% Ausbeute sehr sauber isolieren, $BrNS(O)F_2$ gar nicht.

$ClNS(O)F_2$ stimmt in seinen Eigenschaften mit den in der Literatur angegebenen[33] überein.

Chlorwasserstoff bricht die Hg-N-Bindung leicht auf, so daß in 90%iger Ausbeute Imido-schwefeloxiddifluorid entsteht (s. auch Lit.[98]). Der Siedepunkt und sonstige Eigenschaften entsprechen den von PARSHALL et al[33] angegebenen völlig.

2. Reaktionen mit Säurechloriden

Phosphoroxiddifluoridchlorid reagiert mit $Hg\left[NS(O)F_2\right]_2$ bei 50° im Autoklaven nach

$$(60)\quad Hg\left[NS(O)F_2\right]_2 + 2\ P(O)F_2Cl \longrightarrow 2\ P(O)F_2\text{-}NS(O)F_2 + HgCl_2$$

in 85%iger Ausbeute zu N-Difluorphosphoryl-schwefeloxiddifluoridimid (die Eigenschaften sind schon vorher beschrieben, siehe auch Gleichung (35)).

Trifluoracetylchlorid setzt sich ebenfalls sehr leicht in hohen Ausbeuten mit der Quecksilberverbindung um:

$$(61)\quad Hg\left[NS(O)F_2\right]_2 + 2\ CF_3C(O)Cl \longrightarrow 2\ CF_3C(O)NS(O)F_2 + HgCl_2$$

Die Synthese des Trifluoracetyl-schwefeloxiddifluoridimids ist bisher vergeblich[99] versucht worden.

(62) $CF_3C(O)NH_2 + S(O)F_4 \xrightarrow{NaF} CF_3C(O)NS(O)F_2 + 2\ HF$

Das $CF_3C(O)NS(O)F_2$ ist unter den Reaktionsbedingungen, die laut Gleichung (62) gewählt werden müssen, nicht isolierbar. Trifluoracetyl-schwefeloxiddifluoridimid siedet bei 52°; es ist eine farblose Flüssigkeit, deren scharfer Geruch an Trifluoressigsäure erinnert.
Mit SO_2Cl_2 reagiert $Hg\left[NS(O)F_2\right]_2$ nicht zum gewünschten $F_2(O)SN\text{-}SO_2\text{-}NS(O)F_2$.
Statt rein anorganischer Elementchloride kann man auch organo-substituierte Halogenide einsetzen, z.B.

(63) $Hg\left[NS(O)F_2\right]_2 + R\text{-}PCl_2 \longrightarrow R\text{-}P\left[NS(O)F_2\right]_2 + HgCl_2$

für R = C_6H_5

Die Umsetzung mit Phenylphosphordichlorid muß in einer Methylenchlorid-Suspension unter Kühlung vorgenommen werden, da die Reaktion sehr heftig abläuft. Nach Abfiltrieren des $HgCl_2$ kann man die Flüssigkeit in 3 Komponenten auftrennen. I. Sdp. 60°/40 mmHg; II. Sdp. 76-78°/14 mmHg; III. schwerflüchtiger Rest. Aufgrund ihrer Siedepunkte, der ^{19}F-NMR- sowie der Massenspektren werden die Verbindungen I und II eindeutig charakterisiert als: I = Phenyltetrafluorphosphoran[100]
II = Phenylphosphoroxiddifluorid[23a]
Sie fallen in je ca. 45%iger Ausbeute an. Der schwerflüchtige Rest wird einer Molekulardestillation unterworden; bei Temperaturen von 150-160° sowie einem Druck P < 0,01 mmHg

sublimieren gelbe Kristalle an den Sublimationsfinger ($HgCl_2$), außerdem gewinnt man wenige Tropfen einer gelben Flüssigkeit. Laut Massenspektrum ist neben I, II und $C_6H_5P(S)F_2$ auch $C_6H_5P[NS(O)F_2]_2$ darin enthalten. Hier können die $NS(O)F_2$-Gruppen tatsächlich fluorierend wirken, gemäß:

(64) $Hg[NS(O)F_2]_2 + C_6H_5PCl_2 \longrightarrow C_6H_5PF_4 + HgCl_2 + 2$ "NSO"

(65) $Hg[NS(O)F_2]_2 + C_6H_5PCl_2 \longrightarrow C_6H_5P(O)F_2 + HgCl_2$

$+ "[-NS(O)F-]" + NSF$

(66) $Hg[NS(O)F_2]_2 + C_6H_5PCl_2 \longrightarrow C_6H_5P[NS(O)F_2]_2 + HgCl_2$

Die treibende Kraft dieser Umsetzung dürfte die hohe Bindungsenergie der P-F-Bindung gegenüber derjenigen einer S-F-Bindung sein: D_{P-F} = 117 kcal/Mol[101]; D_{S-F} = 68 kcal/Mol[101].

Wie man an den Ausbeuten von I und II sieht, laufen die Reaktionen (64) und (65) gleichberechtigt ab.

Eine ähnliche Reaktion ist die Umsetzung von $ClNSF_2$ mit $(C_6H_5)_2PH$[102]; sie führt in guten Ausbeuten zu $(C_6H_5)_2PF_3$.

3. Hg-N-Spaltung mit anorganischen Schwefeldichloridimiden

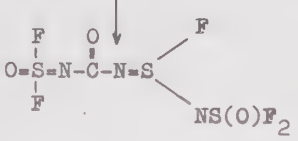
Durch die leichte Spaltbarkeit der Hg-N-Bindung bedingt, kann man durch Umsetzung mit den entsprechenden Halogeniden die $NS(O)F_2$-Gruppe auch in solche Verbindungen einführen, die in der Amid-Form unbeständig sind, z.B. FSO_2-N=S$(NH_2)_2$. FSO_2NSCl_2 reagiert glatt zum N-Fluorsulfuryl-S, S-bis(schwefeloxiddifluoridimid)-schwefel(IV)imid:

(67) $Hg[NS(O)F_2]_2 + FSO_2NSCl_2 \longrightarrow FSO_2\text{-}N{=}S(NS(O)F_2)_2 + HgCl_2$

(I)

Bei der entsprechenden Reaktion des $FC(O)NSCl_2$ erhält man nicht das erwartete N-Fluorformyl-S,S-bis(schwefeloxiddifluoridimid)-schwefel(IV)imid, sondern durch Umlagerung N-(Schwefeloxiddifluoridimido-formyl)-S-(schwefeloxiddifluoridimido)-schwefel(IV)monofluoridimid.

(68) $Hg[NS(O)F_2]_2 + FC(O)NSCl_2 \longrightarrow$ "FC(O)-N=S$[NS(O)F_2]_2$" + $HgCl_2$



(II)

Beide Produkte sind gelbe, hydrolyseunempfindliche Flüssigkeiten: I. Sdp. 60°/0,1 mmHg bzw. II. Sdp. 60°/1 mmHg.

Das Produkt I ist die erste kovalente, rein anorganische Verbindung mit einer SN_3-Gruppierung, in welcher der Schwefel vierwertig bleibt. Bisher war die SN_3-Gruppierung nur bei sechswertigem Schwefel[53] bekannt. SN_3-Gruppierungen des vierwertigen Schwefels mit organischen Substituenten sind schon länger bekannt; sie werden laut folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt:

(69) $C_6H_5\text{-}NSF_2 + C_6H_4(NH_2)_2 \longrightarrow C_6H_5\text{-}N{=}S\begin{matrix}NH\\ \\ NH\end{matrix}C_6H_4 + 2\ HF$ [103]

(70) $ClCF_2CF_2NSF_2 + 2\ (CH_3)_3SiNR_2$ [84] $\longrightarrow ClCF_2CF_2N{=}S\begin{matrix}NR_2\\ \\ NR_2\end{matrix} + 2\ (CH_3)_3SiF$

für R = CH_3

4. Spektroskopischer Teil

^{19}F-NMR-Spektren

$P(O)F_2NS(O)F_2$

δ_{SF} =-47,1 ppm Dublett vom Triplett

δ_{PF} =+72,3 ppm 2 Tripletts

J_{FF} = 1007 Hz

Werte wie vorher beschrieben (Abschnitt IV, 6)

$CF_3C(O)NS(O)F_2$

δ_{SF} = -42,1 ppm Singulett

δ_{CF_3} = +80,2 ppm Singulett

Im Gegensatz zu $CF_3C(O)NSF_2$[126], in dem die Fluoratome der CF_3- mit denen der SF_2-Gruppe über 5 Bindungen hinweg koppeln (J_{FF} = 2,1 Hz), zeigt das ^{19}F-NMR-Spektrum des $CF_3C(O)NS(O)F_2$ für die CF_3- und die $S(O)F_2$-Gruppe jeweils ein Singulett. Die Halbwertsbreiten lassen sich für die CF_3-Gruppe zu 1,3 Hz und für die $S(O)F_2$-Gruppe zu 1,5 Hz bestimmen; daraus folgt, daß eine eventuelle Kopplungskonstante sicher kleiner als 0,4 Hz sein muß. Die chemische Verschiebung der CF_3-Gruppe schließt sich folgerichtig an die Reihe $CF_3C(O)NSF_2$[126], $CF_3C(O)NSO$[127] und $CF_3C(O)NSCl_2$[126] an.

$FSO_2N{=}S\left[NS(O)F_2\right]_2$

Das ^{19}F-NMR-Spektrum ($CFCl_3$ int. Standard) zeigt für die $NS(O)F_2$-Gruppen AB-Struktur, die durch das F-Atom der FSO_2-

Gruppe zu Dubletts aufgespalten wird.

δF_A = -52,9 ppm, δF_B = -52,3 ppm, δF_X = -60,8 ppm

J_{AB} = 213 Hz, $J_{AX} = J_{BX}$ = 1,2 Hz, $J/\nu_o \delta$ = 4,54

<u>$NS(O)F_2$-C(O)-N=S(F)$NS(O)F_2$</u>

Das Spektrum ($CFCl_3$ int. Standard) weist für die S(F)-$NS(O)F_2$-Gruppe eine ABX-Struktur auf.

δF_A = -52,4 ppm, δF_B = -50,7 ppm, δF_X = -30,3 ppm

$^2J_{AB}$ = 197,5 Hz, $^4J_{AX}$ = 5,8 Hz, $^4J_{BX}$ = 6,8 Hz, $J/\nu_o \delta$ = 1,34

Für die C-$NS(O)F_2$-Gruppe beobachtet man das erwartete Singulett bei δ = -46,0 ppm.

<u>IR-Spektren</u>

<u>$FSO_2N=S[NS(O)F_2]_2$</u>

1395 vs, 1230 sh, 1180 s, 1145 s, 1080 s, 1020 m, 860 s, 805 735 m, 670 w, 610 w, 595 m, 545 w, 495 w, 455 m.

<u>$NS(O)F_2$-C(O)-N=S(F)$NS(O)F_2$</u>

1700 vs (ν_{CO}), 1400 vs (ν_{as} NSO), 1240 vs (ν_s NSO), 1150 vs ($\nu_{S=N}$), 850 s (ν_{as} SF_2), 785 m (ν_s SF_2), 730 w (ν_{SF})

Weitere Banden bei 1055 m, 680 m, 580 m, 565 w, 500 m, 480 m, 450 m, 430 w, 390 m.

$CF_3C(O)NS(O)F_2$

1753 vs (ν_{CO}), 1424 vs (ν_{as} NSO), 1405 sh, 1346 s (ν_{s} NSO), 1230 vs, 1200 vs, 1175 vs (ν_{CF_3}), 1038 s (ν C-N,C-C), 870 vs (ν_{as} SF_2), 846 vs (ν_{s} SF_2), 795 w, 760 m, 725 s, 700 w, 673 w, 592 m, 533 vs, 497 m, 413 w

$P(O)F_2$-$NS(O)F_2$

1460 vs (ν_{as} NSO), 1360 vs (ν_{PO}), 1300 vs, 1207 s (ν_{s} NSO), 955 vs (ν_{as} PF_2), 863 vs (br) (ν_{s} PF_2/ν_{SF_2} ?), 802 s (ν_{as} SF_2), 748 s (ν_{s} SF_2), 722 w, 572 m, 515 vs, 453 s, 412 m

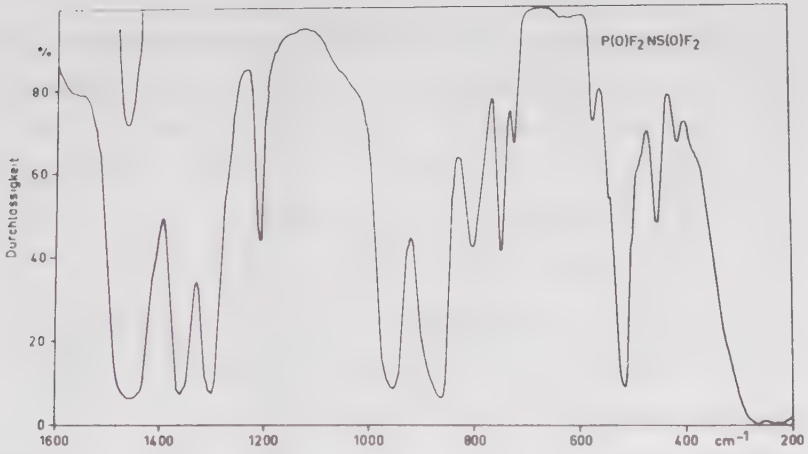


Abb. 8 IR-Spektrum von $P(O)F_2$-$NS(O)F_2$

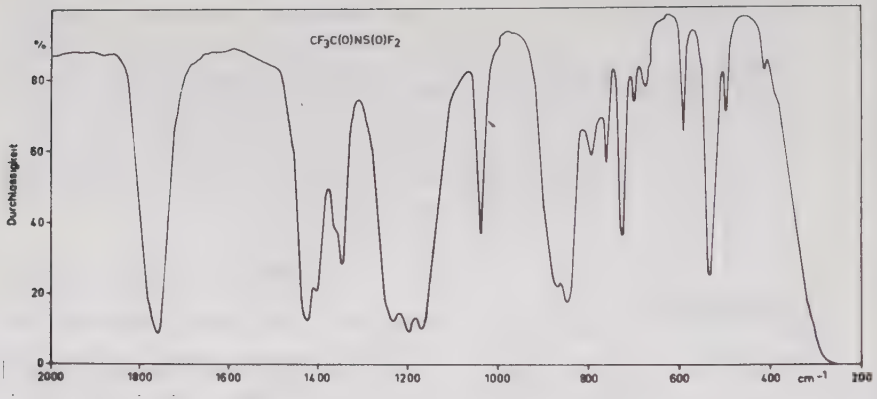


Abb. 9 IR-Spektrum von $CF_3C(O)NS(O)F_2$

5. Experimenteller Teil

Difluorphosphorylchlorid $P(O)F_2Cl$[104]: Man läßt $HOP(O)F_2$ vorsichtig auf einen Überschuß von PCl_5 tropfen und fängt die flüchtigen Produkte in 2 Fallen auf: 1) -78°, 2) -183° Nach mehrmaliger Fraktionierung im Wasserstrahlvakuum ist das $P(O)F_2Cl$ von $P(O)Cl_3$ und HCl befreit.
Sdp. 2-3° Ausbeute: 85%

Trifluoracetylchlorid $CF_3C(O)Cl$ wird durch Reaktion von CF_3COOH und PCl_5 hergestellt. Reinigung wie beim $P(O)F_2Cl$.
Sdp. -19 bis -18°[105] (der Lit.Wert[106] von -27° ist falsch)
Ausbeute: 78%

Umsetzung mit Cl_2
17,2 g (43 mMol) $Hg[NS(O)F_2]_2$ und 5,9 g (83 mMol) Cl_2 werden im Autoklaven 24 Stunden auf 80° erhitzt. Das flüchtige

Produkt schüttelt man mit etwas Quecksilber und zieht sofort alles Flüchtige im Vakuum in eine andere Falle. Nach zweimaliger Destillation bei Normaldruck erhält man 7,8 g $ClNS(O)F_2$. Sdp. 19° Ausbeute: 7,8 g (70% bez. auf Cl_2)

IR-Spektrum[42] (gasf.: 15 mmHg)

1415 vs ν_{as} NSO, 1165 vs ν_s NSO, 865 sh ν_{as} SF_2, 820 s (br) ν_s SF_2

Umsetzung mit Br_2

Die Umsetzung wird mit 13,3 g (33 mMol) $Hg[NS(O)F_2]_2$ sowie 10,1 g (63 mMol) Br_2 unter Erhitzen auf 100° wiederholt. Die flüchtigen Produkte stellen sich als $S(O)F_2$, SO_2F_2 und Br_2 heraus. Das entstandene $BrNS(O)F_2$ ist bei diesen Temperaturen nicht stabil.

Umsetzung mit HCl

16,0 g (40 mMol) $Hg[NS(O)F_2]_2$ und 2,9 g (80 mMol) trockener HCl reagieren 6 h bei +50° in einem Autoklaven miteinander. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation im Wasserstrahlvakuum (-78° und -183°-Fallen) kann man überschüssigen Chlorwasserstoff entfernen. Man erhält so 7,2 g (71 mMol) $HNS(O)F_2$; es ist eine klare Flüssigkeit von stechendem Geruch, die wenig hydrolyseempfindlich ist. Der Siedepunkt und das IR-Spektrum stimmen mit den Literaturwerten [33] überein.

Sdp. = 43° Schmp. = -34°

Ausbeute: 7,2 g (89%)

IR-Spektrum

1420 vs ν_{as} NSO, 1200 vs ν_{s} NSO, 890 sh ν_{as} SF_2, 815 s (br) ν_{s} SF_2

Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt das erwartete Singulett:

δ^{19}_{F} = -53,9 ppm

Umsetzung mit SO_2Cl_2

In einem 500 ml Kolben sind 40,0 g (100 mMol) $Hg\left[NS(O)F_2\right]_2$ in 250 ml Methylenchlorid suspendiert; in diese Suspension tropft man 13,5 g Sulfurylchlorid und kocht zwei Tage unter Rückfluß. Im Vakuum (bei 50 mmHg) zieht man vorsichtig das CH_2Cl_2 und überschüssiges SO_2Cl_2 in eine Falle. Der Rückstand ist kristallin: laut Analyse und IR-Spektrum reines $Hg\left[NS(O)F_2\right]_2$. Das ^{19}F-NMR-Spektrum der flüchtigen Verbindungen zeigt kein SF-Signal.

Reaktion mit $P(O)F_2Cl$

In einem Autoklaven werden zu 42,0 g (105 mMol) $Hg\left[NS(O)F_2\right]_2$ 25,3 g (210 mMol) $P(O)F_2Cl$ kondensiert. Nach dem Auftauen erhitzt man 24 h auf 50° und zieht alle flüchtigen Produkte in eine Falle. Bei Raumtemperatur läßt man überschüssiges $P(O)F_2Cl$ abdampfen. Zur endgültigen Abtrennung des $P(O)F_2Cl$ destilliert man bei 12 mmHg durch 2 Fallen (-55° und -78°). In der -55° Falle sammelt sich $P(O)F_2$-$NS(O)F_2$. Die Eigenschaften stimmen mit den vorher erwähnten überein.

Sdp = 66,5°/757 (exper.) Schmp. = -35° Ausbeute: 33,6 g (85%)

Für den Dampfdruck (-7,5°/15 mmHg, 0°/25 mmHg, +12,5°/52 mmHg, +21°/89 mmHg, +30°/136 mmHg, +35°/185 mmHg) gilt die Gleichung

$$\log p\ (\text{mmHg}) = -2048/T + 8{,}905$$

Die Verdampfungswärme beträgt $\triangle H_V$ = 9367 cal/Mol, die Trouton-Konstante $\triangle S$ = 27,5 cal/Mol.Grad.
Der Sdp./757 wird aus der Dampfdruckkurve zu +66,5° bestimmt.

Massenspektrum: m/e 32 S^+ (13%), 46 SN^+ (16%), 47 PO^+ (5%), 48 SO^+ (10%), 50 PF^+ (4%), 51 SF^+ (3%), 64 SO_2^+ (6%), 67 NSF^+ (49%), 69 PF_2^+ (41%), 76 ? (4%), 82 $HNSOF^+$ (9%), 85 POF_2^+ (48%), 86 SOF_2^+ (7%), 99 $NPOF_2^+$ (42%), 101 $HNSOF_2^+$ (19%), 104 POF_3^+ (25%), 150 $(M\text{-}OF)^+$ (4%), 166 $(M\text{-}F)^+$ (5%), 185 M^+ (100%)

Reaktion mit $CF_3C(O)Cl$

Unter denselben Bedingungen wie beim $P(O)F_2Cl$ reagieren 13,7 g (34,4 mMol) $Hg[NS(O)F_2]_2$ und 9,1 g (68,7 mMol) $CF_3C(O)Cl$ im Autoklaven. Die Reinigung erfolgt wie beim $P(O)F_2Cl$.
$CF_3C(O)NS(O)F_2$ ist eine farblose Flüssigkeit von scharfem Geruch.

Sdp. = 51,5-52° Schmp. = -39°

Ausbeute: 12,4 g (91%)

Analyse: $C_2F_5NO_2S$ (197,08)

Ber. C 12,19 F 48,20 N 7,11 S 16,27

Gef. C 12,34 F 48,5 N 7,00 S 16,20

Der Dampfdruck (-11°/34 mmHg, 0°/66 mmHg, +8°/100 mmHg, +11°/126 mmHg, +24°/222 mmHg) kann laut folgender Gleichung berechnet werden:

$$\log p\ (mmHg) = -1830/T + 8{,}518$$

Aus der Dampfdruckkurve erhält man den extrapolierten Siedepunkt: +53°.
Die Verdampfungswärme beträgt $\triangle H_V$ = 8370 cal/Mol, die Trouton-Konstante $\triangle S$ = 25,7 cal/Mol.Grad.

Massenspektrum: m/e 31 CF^+ (15%), 32 S^+ (9%), 42 NCO^+ (43%), 46 SN^+ (16%), 48 SO^+ (18%), 50 CF_2^+ (29%), 51 SF^+ (6%), 63 $HNSO^+$ (29%), 64 SO_2^+ (8%), 65 NSF^+ (13%), 67 SOF^+ (53%), 69 CF_3^+ (73%), 76 ? (23%), 82 $HNSOF^+$ (8%), 85 SiF_3^+ (26%), 86 SOF_2^+ (30%), 97 CF_3CO^+ (27%), 101 $HNSOF_2^+$ (9%), 104 SiF_4^+ (7%), 128 $CONSOF_2^+$ (100%), 178 $(M-F)^+$ (1%), 197 M^+ (-%)

Wie bei $CF_3C(O)NSF_2$ [126] ist kein Molekülpeak zu erkennen. Als stärkster Peak tritt dann $(M-CF_3)^+$ auf.

Umsetzung mit $C_6H_5PCl_2$

In einem 500 ml Zweihalskolben, mit Rückflußkühler und einem Tropftrichter versehen, legt man 41,7 g (104 mMol) $Hg[NS(O)F_2]_2$ in 200 ml CH_2Cl_2 vor. Unter Eiskühlung tropft man langsam 18,6 g (104 mMol) $C_6H_5PCl_2$ zu; die Reaktion läuft bei jedem Tropfen stark exotherm ab. Man rührt noch 12 h bei Raumtemperatur und frittet vom farblosen Feststoff ab; dieser enthält

nach der Analyse noch 0,16% N = 1,6% $Hg[NS(O)F_2]_2$, der Rest ist $HgCl_2$. Das Lösungsmittel wird vorsichtig abgesaugt und die zurückbleibende Flüssigkeit über eine 10 cm lange Kolonne fraktioniert destilliert. Man erhält so zwei Fraktionen von klaren Flüssigkeiten.

Fraktion I 8,6 g: Sdp. 60°/40 (Lit.: 133-134°)[100]

Fraktion II 7,3 g: Sdp. 76-78°/14 (Lit.: 44°/2,5)[23a]

Der Destillationsrückstand besteht aus einem Feststoff-Flüssigkeitsgemisch, welches deshalb einer Molekulardestillation unterworfen wird. Am Sublimationsfinger scheiden sich gelbe Kristalle ab: $HgCl_2$, das sich als kovalente Verbindung relativ gut in organischen Flüssigkeiten löst. Zusätzlich kann man bei 150°-160° und einem Druck von P < 0,01 mmHg etwa 1 ml einer Flüssigkeit isolieren, die nach dem Massenspektrum neben I und II auch $C_6H_5P[NS(O)F_2]_2$ sowie andere SF-Verbindungen enthält. Nach der Molekulardestillation bleibt ein Rückstand, der sich weder in Wasser noch in Äther löst, obwohl er noch sehr zähflüssig ist.

Fraktion I	Phenyltetrafluorphosphoran	Sdp. 60°/40
Fraktion II	Phenylphosphoroxiddifluorid	Sdp. 76-78°/14
Ausbeute	an I 8,6 g (47 mMol = 45%)	
	an II 7,3 g (45 mMol = 43%)	

Massenspektrum von $C_6H_5PF_4$: m/e 37 C_3H^+ (5%), 38 $C_3H_2^+$ (7%), 39 $C_3H_3^+$ (8%), 49 C_4H^+ (6%), 50 $PF/C_4H_2^+$ (87%), 51 $C_4H_3^+$ (79%), 69 PF_2^+ (10%), 70 ? (9%), 73 C_6H^+ (6%), 74 $C_6H_2^+$ (24%), 75 $C_6H_3^+$ (24%), 76 $C_6H_4^+$ (26%), 77 $C_6H_5^+$ (95%), 84 ? (9%), 96 $C_6H_5PF^+$ (100%), 107 PF_4^+ (100%), 146 $C_6H_5PF_2^+$ (6%), 165 $C_6H_5PF_3^+$ (54%), 184 $C_6H_5PF_4^+$ (100%)

Massenspektrum von $C_6H_5POF_2$: neben den Phenylabbauprodukten tauchen folgende Bruchstücke auf: m/e 69 PF_2^+ (9%), 85 POF_2^+ (2%), 143 $C_6H_5POF^+$ (4%), 162 $C_6H_5POF_2^+$ (100%)

Massenspektrum der Fraktion III: m/e 85 POF_2^+, 94 ?, 101 $HNSOF_2^+$, 143 $C_6H_5PCl^+$, 146 $C_6H_5PF_2^+$, 159 $C_6H_5PSF^+$, 178 $C_6H_5PSF_2^+$, 194 $C_6H_5POCl_2^+$, 210 $C_6H_5PSCl_2^+$, 224 $S_3N_3O_3F_2^+$?, 243 $S_3N_3O_3F_3^+$?, 300 $(C_6H_5)_3PF_2^+$

^{19}F-NMR-Spektren

$C_6H_5PF_4$ $\delta^{19}F$ = +54,9 ppm Dublett J_{FP} = 970 Hz
Lit.: [125] +53,9 ppm J_{FP} = 963 Hz

$C_6H_5P(O)F_2$ $\delta^{19}F$ = +65,7 ppm Dublett J_{FP} = 1110 Hz
Lit.[125]: +65,7 ppm J_{FP} = 1110 Hz

In den wenigen Tropfen der Fraktion III kann man im ^{19}F-NMR-Spektrum zwischen -53 und -56 ppm bei großer Verstärkung ein SF-Signal erkennen; in der Lösung liegen auch noch $C_6H_5PF_4$ und $C_6H_5POF_2$ vor.

Umsetzung mit FSO_2- und FC(O)-$NSCl_2$

Zu 10,0 g (25 mMol) $Hg[NS(O)F_2]_2$ suspendiert in CH_2Cl_2 läßt man bei 20° 5,0 g (25 mMol) FSO_2NSCl_2 zutropfen. Man rührt noch 12 h und frittet vom entstandenen $HgCl_2$ ab. Die verbleibende Lösung wird fraktioniert destilliert. Es gehen 4,0 g reines N-Fluor-sulfuryl-S,S-bis(schwefeloxiddifluoridimid)-schwefel (IV)imid über. Sdp. = 60°/0,1 mmHg, Ausbeute: 4,0 g

Analyse: $F_5N_3O_4S_4$ (329,3)

Ber.	F 28,85	N 12,76	S 38,90
Gef.	F 28,8	N 12,8	S 38,9

Massenspektrum (m/e): 329 M^+ (2%), 310 $(M-F)^+$ (1%), 229 $(M-NSOF_2)^+$ (90%), 165 $NS(F)NSOF_2^+$ (6%), 146 $NS(NSOF_2)^+$ (6%), 100 $NSOF_2^+$ (10%), 86 SOF_2^+ (20%), 83 FSO_2^+ (22%), 70 SF_2^+ (17%), 67 SOF^+ (100%), 65 NSF^+ (5%), 64 SO_2^+ (11%), 51 SF^+ (16%), 48 SO^+ (85%), 46 NS^+ (100%)

Die Reaktion von 9,0 g (22,5 mMol) $Hg[NS(O)F_2]_2$ mit 3,6 g (22 mMol) $FC(O)NSCl_2$ ergibt unter denselben Bedingungen wie oben 4,5 g reines N-(Schwefeloxiddifluoridimido-formyl)-S-(schwefeloxiddifluoridimido)-schwefel(IV)monofluoridimid.

Sdp. 60°/1 mmHg

Ausbeute: 4,5 g (70% bez. auf $FC(O)NSCl_2$)

Analyse: $CF_5N_3O_3S_3$ (293,2)

Ber.	C 4,10	F 32,40	N 14,33	S 32,80
Gef.	C 4,2	F 32,4	N 14,4	S 32,7

Massenspektrum (m/e): 293 M^+ (2%), 274 $(M-F)^+$ (2%), 212 $(M-NSOF)^+$ (2%), 193 $(M-NSOF_2)^+$ (20%), 146 $NS(NSOF_2)^+$ (12%), 128 $CO(NSOF_2)^+$ (100%), 112 $(O-NSOF_2)^+$ (14%), 101 $HNSOF_2^+$ (8%), 100 $NSOF_2^+$ (3%), 93 $C(O)FNS^+$ (3%), 86 SOF_2^+ (3%), 70 SF_2^+ (20%), 67 SOF^+ (50%), 65 NSF^+ (13%), 51 SF^+ (9%), 48 SO^+ (10%), 47 $C(O)F^+$ (3%), 46 NS^+ (43%), 44 CO_2^+ (12%), 42 $C(O)N^+$ (10%)

4. Thermische Zersetzung von Schwefeloxiddifluoridimiden

a. N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid

Wie schon berichtet, ist das N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid als erste Verbindung, die neben einer S-F-Gruppierung eine Si-N-Bindung besitzt, gegen einen spontanen Zerfall, gemäß

(71) $(CH_3)_3SiNS(O)F_2 \longrightarrow (CH_3)_3SiF + \left[-N=S(F)=O\right]$

stabil. Beim Erhitzen bildet sich nur das polymere Oxofluorthiazen. Von den cyclischen Verbindungen ist bis jetzt nur das Trioxotrifluorcyclotrithiazen $\left[NS(O)F\right]_3$ durch SEEL und SIMON[34] beschrieben worden. Da der trimere Ring bis 280° im Quarzrohr[107] stabil ist und dann erst zerfällt, ist es erstaunlich, daß $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ nicht nach

(72) $3\ (CH_3)_3SiNS(O)F_2 \not\longrightarrow 3\ (CH_3)_3SiF + N_3S_3O_3F_3$

zerfällt. In den ^{19}F-NMR-Spektren von sich zersetzendem $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ sind jedoch nicht die S-F-Signale[34] eines $N_3S_3O_3F_3$ zu erkennen. Das Gleiche gilt für die konzentrierten Äther-Wasser-Lösungen, mit denen die Polymeren von anhaftenden Lösungsmitteln befreit worden sind. Die Reaktion läuft immer nur ab zum Hochpolymeren.

Auch die Stabilität des Quecksilber-bis(schwefeloxiddifluoridimids) über seinen Schmelzpunkt hinaus bis 200° ist eine zum-

lich; $Hg(NSO)_2$[89] zersetzt sich unterhalb seines Schmelzpunktes (+126°), $Hg(NSF_2)_2$ besitzt bei 20° schon einen relativ hohen NSF-Dampfdruck. Bei 110° im Hochvakuum erhält man aus $Hg(NSF_2)_2$[40] in 100%iger Ausbeute NSF[40]. Es müßte demnach möglich sein, durch thermische Zersetzung von $Hg[NS(O)F_2]_2$ zum monomeren [-N=S(=O)F-] zu kommen, doch zeigt die Quecksilber-Verbindung bis +200° keine Reaktion.

In der P-F- und der S-F-Chemie gibt es eine Reihe von Verbindungen, die sehr ähnlich reagieren, da sie isoster sind, z.B. PF_3/SOF_2, $PF_5/S(O)F_4$, $(NPF_2)_n/[NS(O)F]_n$ u. a.
Einige Reaktionen des $(NPF_2)_n$ dürften demnach auf das polymere Oxofluorthiazen übertragbar sein.

Von den Fluorcyclophosphazenen sind bisher Ringe für n = 3, 4[108] ... 14[109] isoliert worden, entweder durch gezielte Synthesen[109] oder auch durch thermische Depolymerisation. Umgekehrt ist es möglich, aus Fluorcyclophosphazenen gezielt definierte, polymere Fluorphosphazene herzustellen; das eben Erwähnte gilt auch für die entsprechenden Chlor- bzw. gemischten Fluor-Chlorphosphazene. Zwischen Oligomeren und Polymeren herrscht ein Gleichgewicht, z.B.

(73) (NPF_2) für $\frac{3, 4, 5}{4}$ $\underset{180°\ H.V.}{\overset{350°/15\ h}{\rightleftharpoons}}$ $(NPF_2)_x$ $\underset{Lit.^{110)}}{\overset{Lit.^{108)}}{\rightleftharpoons}}$

Für die Chlorcyclophosphazene gilt:

$$(NPCl_2)\ \text{für}\ {}^{3,4}_{3,4,5,6} \quad \underset{350°\ \text{H.V.}}{\overset{250°}{\rightleftharpoons}} \quad (NPCl_2)_n \quad \underset{\text{Lit.}^{112,113)}}{\overset{\text{Lit.}^{111)}}{\rightleftharpoons}}$$

Im Gegensatz zu den Chlorphosphazenen depolymerisiert $(NPF_2)_x$ bei 180° im Hochvakuum[110] nur zum tetrameren Ring. Beim Schmelzen des $(NPF_2)_x$ (bei 270-280°/760 mHg) soll sich ebenfalls nur $(NPF_2)_4$ bilden[114].

Zwei wesentliche Unterschiede bestehen allerdings zwischen $(NPF_2)_x$ und $\left[NS(O)F\right]_x$. Vom ersten kennt man nicht vernetzte Polymere (löslich in Benzol) sowie vernetzte (unlöslich in Benzol); außerdem ist $(NPF_2)_x$ sehr hydrolyseempfindlich. $\left[NS(O)F\right]_x$ existiert unvernetzt und vernetzt, beide Polymere sind jedoch gegen Wasser und andere org. Lösungsmittel stabil.

Es müßte nach dem oben Beschriebenen möglich sein, durch thermische Depolymerisation aus Oxofluorthiazen Oligomere herzustellen:

(75) $$\left[-N{=}S(=O)F-\right]_x \xrightarrow{\Delta} \left[NS(O)F\right]_{3,4\ \ldots}$$

2. Cäsium-schwefeloxiddifluoridimid

Bekannt ist bisher nur die Zersetzung von $CsNS(O)F_2$[43] im Gemisch mit $Cs(OCF_3)$, welche nur $[NS(O)F]_3$ ergibt; die thermische Zersetzung von $CsNS(O)F_2$ sowie CsF-haltigen, polymeren Oxofluorthiazenen ergibt hauptsächlich $[NS(O)F]_3$ neben etwas $S(O)F_2$, $S(O)F_4$ und SiF_4. Das gleiche Ergebnis erhält man bei Festkörperaufnahmen der entsprechenden Verbindungen direkt im Massenspektrometer. Als ganz schwacher Peak taucht außerdem $M^+ = 324$ auf; die Massenzahl 324 ordnen wir dem tetrameren Ring $[NS(O)F]_4$ zu. Der Zersetzungspunkt liegt im Hochvakuum zwischen 225° und 240°. Bei einer Zersetzung unter Normaldruck (Temp. = 320°) findet man etwas $S(O)F_2$, SO_2F_2 und viel SiF_4. Es werden Polymere, der verschiedensten Konsistenz (klebrig; weich elastisch; hart elastisch) gecrackt; die Auswertung der Massenspektren ergibt nur $[NS(O)F]_3$.

3. Polymere Oxofluorthiazene

Ein Polymeres - aus CsF und $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ gewonnen - ist so elastisch, daß es auf die dreifache Länge gezogen werden kann und unversehrt auf die Ausgangsgröße zurückschnellt; außerdem ist es durchscheinend. Auch dieses Polymere wird bei 235° im Hochvakuum depolymerisiert.

Im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen, die zwischen 10% bis 20% Umsatz zeigen, zerfällt dieses Oxofluorthiazen mit einer Ausbeute von 50%. Die flüchtigen Bestandteile können in Gase und Flüssigkeit aufgetrennt werden.

Bei den Gasen handelt es sich um SO_2F_2 und SiF_4. Die Flüssigkeit besteht aus zwei Komponenten: $[NS(O)F]_3$ und $[NS(O)F]_4$. Der tetramere Ring ist erst dann im Massenspektrometer genügend sichtbar, wenn der trimere Ring fast völlig abgezogen worden ist. An den Kolbenwänden bleiben einige Kristalle zurück.

Die Depolymerisation kann demnach nach folgender Reaktionsgleichung abgelaufen sein.

(76) $[NS(O)F]_x \xrightarrow[H.V.]{235°} N_2 + SO_2F_2 + [NS(O)F] + [NS(O)F]_4$

sehr viel viel wenig

Dieses Ergebnis ist überraschend, da wenig Oligomere gebildet werden (im Gegensatz zu den Fluorcyclophosphazenen), dafür jedoch N_2 und SO_2F_2 als thermodynamisch stabilste Produkte. Aus dem Zerfall der Ringe können der Stickstoff und das Sulfurylfluorid nicht stammen, da der trimere Ring im Strömungsversuch[107] bis 280° und im Bombenrohr[107] bis 400° beständig ist.

4. Quecksilber-bis(schwefeloxiddifluoridimid)

Die gelungene Depolymerisation von Oxofluorthiazen läßt vermuten, daß eventuell ein monomeres $[N\equiv S(=O)F_2]$ als Zwischenprodukt auftritt, welches sofort zyklisiert. Analog zum $Hg(N_3F_2)_2$ wird deshalb $Hg[N=S(=O)F_2]_2$ versetzt. Die Zersetzungstemperatur liegt bei 235°. An den kälteren Teilen der Apparatur schlägt sich sublimiertes Quecksilber-bis(schwefeloxiddi-

fluoridimid) nieder und entgeht daher der Zersetzung. Versuche bei 760, 12 und 0,1 mmHg mit nicht sublimiertem sowie sublimiertem $Hg[NS(O)F_2]_2$ im Temperaturbereich 200-400° ergeben neben sehr wenig SiF_4 und etwas $HNS(O)F_2$ nur den trimeren Ring. Die Zersetzungsgrade liegen zwischen 12 und 17%; ein langsames Hochheizen begünstigt anscheinend die Ringbildung.

BF_3 gilt als Polymerisationskatalysator. In $NaBF_4$ wird ein BF_3-Spender gefunden, der sich erst bei höheren Temperaturen (200°) zersetzen läßt. Nach der Reaktion mit $Hg[NS(O)F_2]_2$ findet man nur SiF_4 und $HNS(O)F_2$ im Massenspektrum.

Die Verwendung von CsF als Katalysator bewirkt eine deutliche Herabsetzung der Zersetzungstemperatur von 235° auf 145-150°. Außerdem wirkt CsF stark fluorierend auf die Quecksilber-Verbindung ein; es entsteht in größeren Mengen $S(O)F_2$, SO_2F_2 sowie $S(O)F_4$. Durch Variation der Molverhältnisse von $Hg[NS(O)F_2]_2$ und CsF erkennt man, daß CsF nur in dem Verhältnis $Hg[NS(O)F_2]_2$: CsF = 1 : (0,78 bis 0,85) so wirkt, daß gleichzeitig neben dem trimeren der tetramere Ring auftritt. Nach dem Abziehen des $N_3S_3O_3F_3$ bleiben wenige, farblose Kristalle zurück, die sich bei +30° im Vakuum sublimieren lassen.

Der Versuch, diese Kristalle in Äther gelöst, in einem Gaschromatographen säubern zu lassen, mißlingt. Die leichte Sublimierbarkeit, zusammen mit den Massenspektren, machen es wahrscheinlich, daß diese Kristalle das Tetraoxo-tetrafluor-cyclo-tetrathiazen sind. Zum Vergleich: Schmp. +17,4° für cis-$[NS(O)F]_3$[34].

Die Bildung des trimeren Oxofluorthiazens ist nicht nur bei hohen Temperaturen begünstigt, sondern auch bei Raumtemperatur und Normaldruck. So zerfällt das $(CH_3)_3SnNS(O)F_2$[115] schon bei 20° in wenigen Stunden völlig zu $(CH_3)_3SnF$ und $N_3S_3O_3F_3$. Höhere Homologe lassen sich weder NMR- noch massenspektroskopisch nachweisen.

In der anorganischen Chemie sind tetramere S-N-Ringe nicht sehr häufig, vom zwei- und vierwertigen Schwefel sind sie bekannt:

$S_4N_4H_4$[116], $(NSF)_4$[117,118], S_4N_4[119], $(HNSO)_4$[120],
$S_4N_4\left[ON(CF_3)_2\right]_4$[121], $SO_2(N{=}S{=}N)_2SO_2$[122], $(CH_3NSO_2)_4$[123]

Da Verbindungen des sechswertigen Schwefels immer stabiler als die Derivate des vierwertigen sind, und in Anbetracht der hohen thermischen Stabilität des $\left[NS(O)F\right]_3$ ist es bemerkenswert, daß das Tetraoxotetrafluor-cyclo-tetrathiazen auch bei erhöhter Temperatur nicht in größeren Ausbeuten bei der Depolymerisation erhalten wird.

5. Spektroskopischer Teil

Massenspektrum des Rückstandes der Explosion bei folgender Umsetzung: $(CH_3)_3SiNS(O)F_2 + Cl_2 + N(CH_3)_3$ (s. Abschn. IV, 2) klebriges Polymeres, nicht gewaschen mit Äther oder Wasser.

m/e 32 S^+ (12%), 44 ? (8%), 46 SN^+ (81%), 48 SO^+ (71%), 63 $HNSO^+$ (11%), 64 SO_2^+ (100%), 65 NSF^+ (17%), 67 SOF^+ (87%), 80 SO_3^+ (15%), 83 SO_2F^+ (7%), 148 $N(SOF)_2^+$ (3%), 208 $(M-OF)^+$ (3%), 224 $(M-F)^+$ (4%), 243 $N_3S_3O_3F_3^+$ (20%)

Zersetzung des Quecksilber-bis(schwefeloxiddifluoridimid) bei 12 mmHg und 235°.

Massenspektrum: m/e 46 SN^+ (18%), 48 SO^+ (17%), 51 SF^+ (3%), 64 SO_2^+ (10%), 67 SOF^+ (100%), 70 SF_2^+ (3%), 82 $HNSOF^+$ (15%), 85 SiF_3^+ (15%), 86 SOF_2^+ (3%), 101 $HNSOF_2^+$ (22%), 148 $N(SOF)_2^+$ (4%), 208 $(M-OF)^+$ (1%), 224 $(M-F)^+$ (1%), 243 $N_3S_3O_3F_3^+$ (42%),

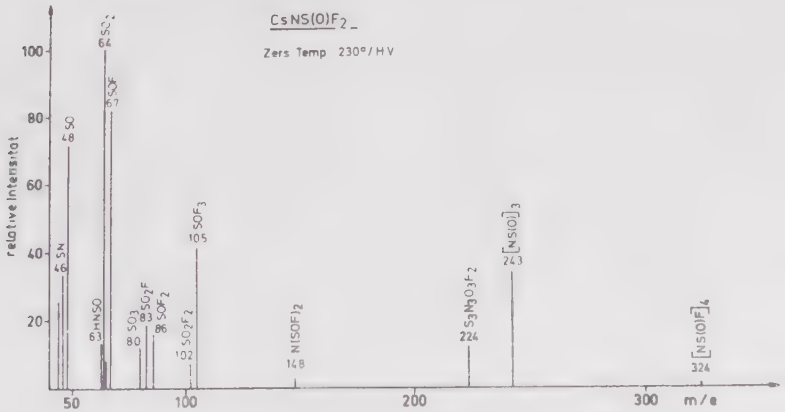


Abb. 10 Zersetzung von $CsNS(O)F_2$ Temp. = 230°/H.V.

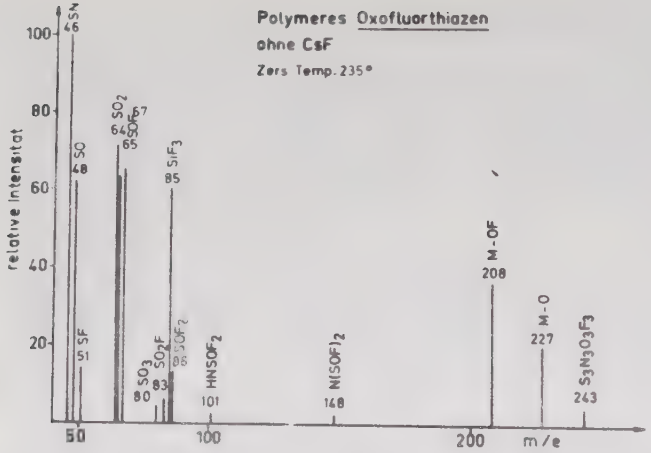


Abb. 11 Depolymerisation von $\left[NS(O)F\right]_x$ im Hochvakuum bei 235° (ohne CsF)

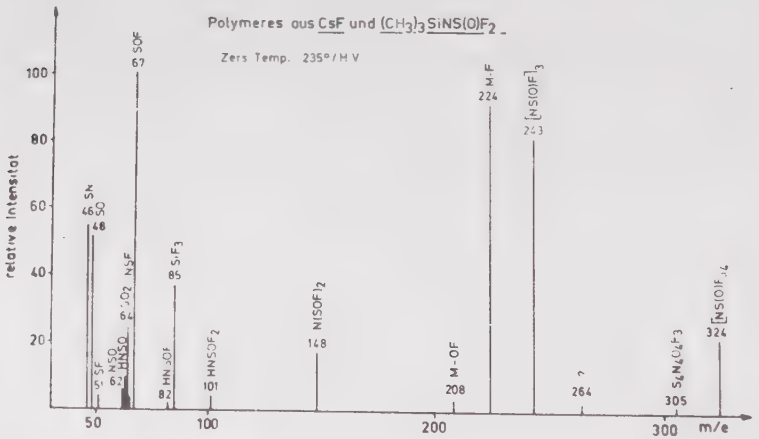


Abb. 12 Spezielles Polymeres aus CsF und $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ Zersetzungstemperatur 235°/Hochvakuum

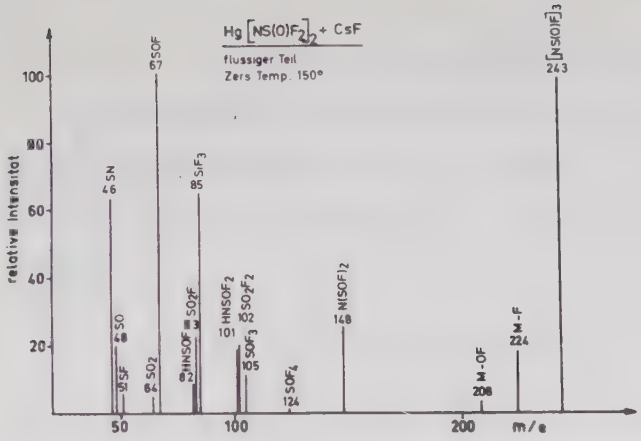


Abb. 13 Flüssige Zersetzungsprodukte aus $Hg[NS(O)F_2]_2$ mit CsF (Gase abgetrennt)

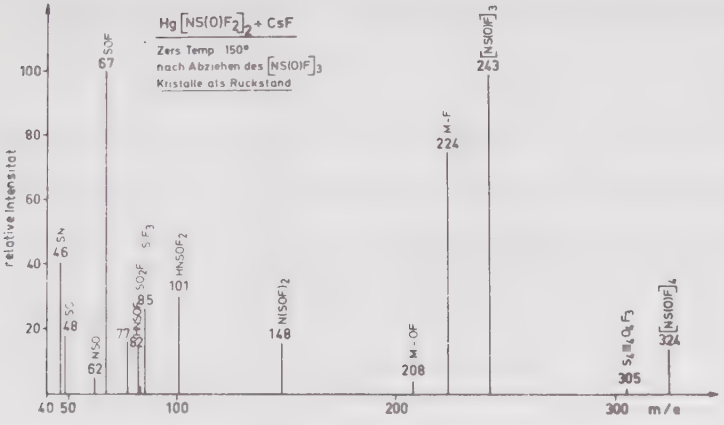


Abb. 14 Spektrum des flüssigen Teils der Zersetzung $Hg[NS(O)F_2]_2$ + CsF nach Abziehen des $[NS(O)F]_3$

6. Experimenteller Teil

Zersetzungsreaktion an $[NS(O)F]_x$

Alle Depolymerisationsreaktionen des folgenden Abschnitts werden in einer kleinen Zersetzungsapparatur vorgenommen, die wie folgt aufgebaut ist. Ein zylindrisches Gefäß (Reaktionsraum Ø = 30 mm, Länge: 50 mm) ist über einen Liebigkühler und ein Fallensystem (-78° und -183°) mit der Hochvakuumapparatur verbunden. Das Reaktionsgefäß wird von einem Ofen geheizt, dessen Temperatur man mit einem geeichten Thermoelement auf ± 1° genau kontrollieren kann. Ein birnenförmiger Schwenkkolben am Reaktionsgefäß ermöglicht eine gute Dosierung der Proben.

Das ganze System wird selbstverständlich unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß zusammengesetzt.

Die thermische Depolymerisation wird unter zwei Bedingungen untersucht:

1) im statischen System bei Normaldruck
2) kontinuierliche Verschiebung des Gleichgewichts durch Absaugen aller flüchtigen Produkte.

Depolymerisation von CsF-haltigen Polymeren:

Es werden z.B. 1,08 g Polymeres in das Reaktionsgefäß eingewogen; das gesamte System wird evakuiert und dann langsam hochgeheizt. Bei 225° depolymerisiert der Festkörper spontan, die entstehenden flüchtigen Produkte kondensieren in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle. An flüchtigen Substanzen

wiegt man 210 mg aus; diese 210 mg lassen sich in 90 mg Gas sowie 120 mg schwerer flüchtige Produkte trennen; das meiste ist $N_3S_3O_3F_3$. Bei diesen Versuchen taucht im Massenspektrometer schwach der Molpeak für $N_4S_4O_4F_4$ auf.

Die Depolymerisationen bei 760 mmHg ergeben nur Gase; auch wenn man das Zersetzungssystem später evakuiert, findet sich kein $N_3S_3O_3F_3$.

Ein spezielles, gummiartiges Polymere depolymerisiert im Vakuum ebenfalls bei 235°. Bei einer Einwaage von 2,23 g können 1,17 g flüchtige Substanz kondensiert werden, 590 mg davon sind relativ reines SO_2F_2. Die restlichen 580 mg sind als Tröpfchen in der Falle zu erkennen, es handelt sich bei der Flüssigkeit um ein Gemisch, das $N_3S_3O_3F_3$ enthält. Nach dem Absaugen des trimeren Ringes erscheint im Massenspektrometer deutlich $N_4S_4O_4F_4$, an der Fallenwand kristallisiert dabei ein wenig Substanz aus (s. Abb. 12).

Zersetzungsreaktionen an $Hg\left[NS(O)F_2\right]_2$

Die Zersetzung des $Hg\left[NS(O)F_2\right]_2$ wird mit Mengen zwischen 1,5 bis 2,0 g vorgenommen. Allen Versuchen ist folgendes gemeinsam: ab 150° beginnt $Hg\left[NS(O)F_2\right]_2$ stark zu sublimieren, die Kristalle fließen allerdings (Schmp. 107°) wieder zurück in das Reaktionsgefäß. Bei ca. 200° sublimiert der größte Teil der Quecksilber-Verbindung gleich an den kältesten Teil der Apparatur und ist daher für die Umsetzung verloren. Wie sich herausstellt, ist es sehr wichtig, die Reaktionsprodukte

sofort zu entfernen, wenn man eine einigermaßen akzeptabele Ausbeute erreichen möchte.
Ein typisches Experiment läuft wie folgt ab.

Einwaage = 2,58 g $Hg[NS(O)F_2]_2$. Im Hochvakuum heizt man auf 240-250°, ab 150° beginnt das $Hg[NS(O)F_2]_2$ stark zu sublimieren, während sich erst ab 200° in der Falle wenig braune Zersetzungsprodukte sammeln. Ab 230° verläuft die Zersetzung schnell; der größte Teil der Quecksilber-Verbindung steht allerdings nicht mehr für eine Depolymerisation zur Verfügung - es lassen sich 2,33 g $Hg[NS(O)F_2]_2$ unverändert zurückgewinnen. Es sind daher max. 250 mg zersetzt worden, die 40 mg Zersetzungsprodukte ergeben (Zersetzungsgrad: 16%).

Die entsprechenden Versuche mit CsF als Katalysator erhöhen den Zersetzungsgrad auf das Doppelte bis Dreifache und erniedrigen die Reaktionstemperatur um 80°, es wird jedoch mehr Gas als ohne CsF erzeugt ($S(O)F_2$, SO_2F_2 und $S(O)F_4$).
An Ringprodukten erhält man genausoviel wie vorher. Die Sublimationsneigung des $Hg[NS(O)F_2]_2$ wird durch das CsF sehr stark herabgesetzt; im Zersetzungsgefäß bildet sich aus den beiden Komponenten ein sehr zähes, polymeres Produkt, das extrem hygroskopisch ist. Es lassen sich daher nur ca. 25% unverändertes $Hg[NS(O)F_2]_2$ wiedergewinnen.

Die Variation des CsF-Gehalts (in Mol) zwischen 0,29 und 1,12 ergibt bei einem Verhältnis von 0,78-0,85 die Bildung von $N_4S_4O_4F_4$ neben $N_3S_3O_3F_3$, während sonst nur der trimere Ring erhalten wird.

Folgendes Experiment ist charakteristisch: 4,24 g (10,6 mMol) $Hg[NS(O)F_2]_2$ und 1,29 g (8,5 mMol) CsF werden gut durchmischt in einen Schwenkkolben gegeben (Mischungsverhältnis 1:0,8). In kleinen Mengen dosiert man das Gemisch in das vorgeheizte (150-160°) Zersetzungsgefäß; eine Reaktion tritt jedoch erst nach 2 min ein. Man isoliert 100 mg flüchtige Substanz (70 mg davon Gase); 1,87 g $Hg[NS(O)F_2]_2$ werden zurückgewonnen, zusätzlich erhält man 3,35 g Polymere.

VII Spezieller spektroskopischer Teil

Berechnung von Elektronegativitäten

Es ist schon länger bekannt, daß die Frequenz ν(P=O) in Phosphoryl-Verbindungen nur von den Elektronegativitäten der Substituenten abhängt. Die Schwingungen der Substituenten koppeln oder überlagern sich nicht mit der entsprechenden PO-Frequenz. Dieser Fall tritt nur bei nicht oder sehr schwach mesomeriefähigen Systemen auf.

P(O)XYZ-Verbindungen sind tetraedrisch aufgebaut und haben daher kaum Möglichkeit zur Mesomerie. Die daraus resultierenden, linearen Abhängigkeiten der PO-Frequenz sind von BELL et al[129] sowie MÜLLER et al[130] beschrieben worden. Es ist daher möglich, aus der PO-Frequenz des $P(O)F_2NSF_2$ die Gruppenelektronegativität der NSF_2-Gruppe zu berechnen:
$EN(NSF_2) = 3{,}3$[72].

Das Diagramm 15 zeigt die lineare Abhängigkeit der PO-Frequenz von der Summe der Elektronegativitäten (EN in neuen Pauling-Werten[131]: F = 3,96, Cl = 3,16, Br = 2,96).

Man erhält für die Geraden folgende Gleichungen:

(A) flüssig $\quad \nu(PO) = 42{,}6 \sum EN_i + 886 \quad (cm^{-1})$

(B) gasf. $\quad \nu(PO) = 36{,}1 \sum EN_i + 984 \quad (cm^{-1})$

Die Elektronegativität der $NS(O)F_2$-Gruppe wird daraus zum ersten Male zu 3,1 berechnet; diejenige der NSF_2-Gruppe beträgt 3,3 (s. auch oben). Die Werte liegen bei dem des Chlors.

BELLAMY und WILLIAMS[132] zeigen, daß für viele SO_2XY-Verbindungen das Verhältnis ν_{as}/ν_s (SO_2) konstant bleibt. Wenn die Valenzschwingungen der SO_2-Gruppe frei von Massen- und Kopplungseffekten sind, müssen solche linearen Korrelationen erwartet werden; zusätzlich ist durch die tetraedrische Struktur eine Mesomeriemöglichkeit beschränkt. Die Lage der ν_{as} (SO_2)- und ν_s (SO_2)-Schwingungen hängt daher nur noch von der Natur der Substituenten ab. Dies gilt besonders gut für X = F und Y = F, Cl, Br, so daß sich mit den Werten der Tabelle 5 das Diagramm 16 ableiten läßt. Hier ist die - nach LEHMANN[133] berechnete - Durchschnittsfrequenz gegen die Summe der Elektronegativitäten (neue Pauling-Werte[131]) aufgetragen. Der Gang der $\bar{\nu}$ -Frequenz ist nur durch die verschiedenen Elektronegativitäten der Substituenten zu erklären.

Die Gerade der flüssigen Verbindungen wird durch die folgende Korrektur aus den gasförmig vermessenen Werten erhalten: ν_{as} $-15\ cm^{-1}$ und ν_s $-5\ cm^{-1}$. Die Korrekturglieder $-15\ cm^{-1}$ bzw. $-5\ cm^{-1}$ stellen Erfahrungswerte aus vielen SO_2-Verbindungen dar. Die Geradengleichungen für SO_2XY-Verbindungen lauten:

(C) flüssig $\bar{\nu}_{SO_2} = 40{,}4 \sum EN_i + 1054 \quad (cm^{-1})$

(D) gasf. $\bar{\nu}_{SO_2} = 40{,}4 \sum EN_i + 1064 \quad (cm^{-1})$

Man liest aus den Geraden folgende Werte ab:

für FSO_2NSF_2[134] EN (NSF_2) = 3,3

für $FSO_2NS(O)F_2$[72] EN $(NS(O)F_2)$ = 3,05

Diese Werte stimmen mit den aus ν (PO) gewonnenen Daten überein.

Die Elektronegativität der $NS(O)F_2$-Gruppe liegt demnach etwas unter, die der NSF_2-Gruppe etwas über derjenigen des Chlors. Man erwartet für die $NS(O)F_2$-Gruppe - bedingt durch das zusätzliche Sauerstoffatom - eine größere Elektronegativität als für die NSF_2-Gruppe.

Aus den Gleichungen (B) und (D) erhält man übereinstimmende Ergebnisse; man kann darauf eine Methode aufbauen, die es erlaubt, bei gleichen Substituenten aus ν (PO) die entsprechende $\bar{\nu}$ (SO_2) zu berechnen.

Die $\sum EN_i$ bei P(O)XYZ besteht aus drei Summanden "en", die $\sum EN_i$ bei SO_2XY aus zwei Summanden "en", so daß man $\sum EN_i$ durch drei "en" bzw. zwei "en" ersetzen kann (berechnet für gleiche Substituenten). Durch Einsetzen von "en" in Gleichung (B) und (D) und Eliminieren des "en" erhält man:

$$(E) \quad \nu_{PO} = 1{,}340\ \bar{\nu}_{SO_2} - 442 \quad (cm^{-1})$$

Die mit der Gleichung (E) berechneten Werte weichen $\pm$ 3 cm^{-1} von den gemessenen ab, sie liegen damit innerhalb der Meßgenauigkeit normaler IR-Spektren.

Tabelle 4

P(O)XYZ-Verbindungen

XYZ	ν(PO) fl. Lit.[130]	ν(PO) gasf. Lit.[130]	$\sum$EN
$P(O)F_3$	1395	1415	11,94
$P(O)F_2Cl$	1358	1384	11,12
$P(O)F_2Br$	1350	1380	10,92
$P(O)FCl_2$	1331	1358	10,30
$P(O)FBr_2$	1303	1337	9,90
$P(O)Cl_3$	1290	1321	9,48
$P(O)F_2NSF_2$		1392[72]	11,3
$P(O)F_2NS(O)F_2$	1360[hier]		11,1

Tabelle 5

SO_2XY-Verbindungen

XY		Lit.	$\nu_{as}SO_2$	$\nu_{s}SO_2$	$\bar{\nu}_{SO_2}$	$\sum$EN
SO_2F_2	g	135	1502	1269	1386	7,96
SO_2FCl	g	136	1467	1228	1348	7,14
SO_2FBr	g	137	1460	1228	1344	6,94
SO_2Cl_2	g	138	1434	1205	1320	6,32
FSO_2NSF_2	fl	139	1465	1233	1349	7,30
$FSO_2NS(O)F_2$	g	72	1450	1245	1348	7,03

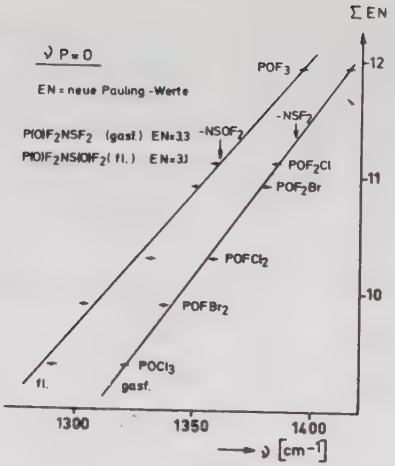


Abb. 15 ν PO von P(O)XYZ-Verbindungen

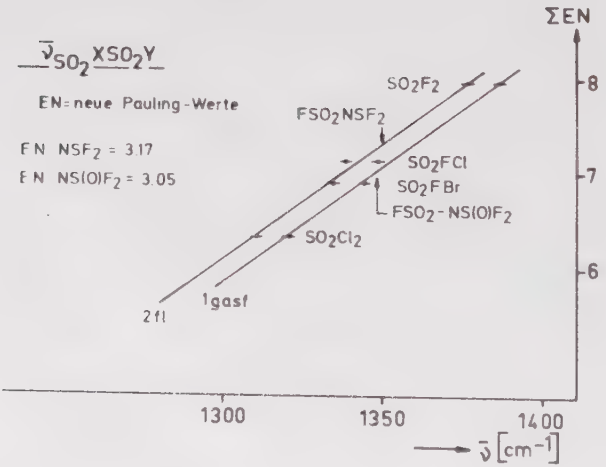


Abb. 16 $\bar{\nu}SO_2$ von SO_2XY

Berechnung von δ_{SF}-Werten

Trägt man die chemischen Verschiebungen δ_{SF} von R'-NS(O)F_2 und R'-NS(O)F-R in ein Diagramm ein, so daß die δ_{SF}-Werte bei gleichem R auf einer senkrechten Geraden parallel zur Ordinate liegen, so erhält man charakteristische Kurven. Für R'-NSF_2 und R'-NS(F)-R gilt das Gleiche.
Die Abschirmung des F-Atoms hängt stark von der jeweiligen Gruppe R ab, was einleuchtend ist, da eine CH_3-Gruppe schon aus sterischen Gründen die Umgebung anders magnetisch beeinflußt als eine C_2H_5-Gruppe. Aus der Tabelle 8 kann man leicht entnehmen, daß die Differenzen der δ_{SF}-Werte bei verschiedenem R' und konstantem R gleich groß sind. Für das Diagramm folgt daraus eine Parallelität der Kurven, die für R = $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$ und NC_5H_{10} klar ersichtlich ist.
Auf diese Tatsachen stützt sich eine Methode, die es erlaubt, δ_{SF}-Werte im voraus relativ genau zu berechnen. Die δ_{SF}-Werte der $N(CH_3)_2$-Derivate liegen um 4 ppm gegenüber der Ausgangsverbindung zum tieferen Feld verschoben; die δ_{SF}-Werte der $N(C_2H_5)_2$-Derivate wiederum 12 ppm tiefer als die $N(CH_3)_2$-Derivate. In der Literatur sind von einigen Verbindungen zwar die Derivate bekannt, aber die Ausgangsverbindung selbst ist nicht bekannt oder noch nicht vermessen. Für das noch nicht dargestellte $CF_3C(O)NS(O)F_2$ kann man eine chemische Verschiebung δ_{SF} von -42 bis -40 ppm erwarten.

Die Synthese des $CF_3C(O)NS(O)F_2$ ist jetzt leicht möglich durch die Reaktion von $Hg[NS(O)F_2]_2$ mit $CF_3C(O)Cl$ (siehe Ab-

schnitt V, 2); das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei δ_{SF} = -42,1 ppm, d.h. genau im vorausberechneten Bereich.

Genauso läßt sich δ_{SF} für $CH_3NS(O)F_2$ mit -38,0 ± 1 ppm und δ_{SF} für $C_2H_5NS(O)F_2$ mit -41,5 ± 1 ppm vorhersagen. Das SF-Signal für das noch unbekannte $FSO_2NS(O)F\text{-}OC_6H_5$ dürfte demnach bei -51,5 ± 1 ppm liegen.

Das Diagramm der R'-NS(F)-R Verbindungen zeigt in grober Näherung ähnliche Kurven. Charakteristisch ist wieder die stark negative Verschiebung der δ_{SF}-Werte beim Übergang von $N(CH_3)_2$ nach $N(C_2H_5)_2$-Verbindungen. Im Gegensatz zu den R'NS(O)F-R Derivaten ist das F-Atom in den R'-NS(F)-$N(CH_3)_2$ Verbindungen erheblich stärker abgeschirmt als die Ausgangssubstanz $R'NSF_2$ (Differenz +14 bis +32 ppm) (s. Tabelle 6). Da die Kurven nicht parallel verlaufen, lassen sich daher bei R'NS(F)-R Verbindungen keine vernünftigen Voraussagen treffen.

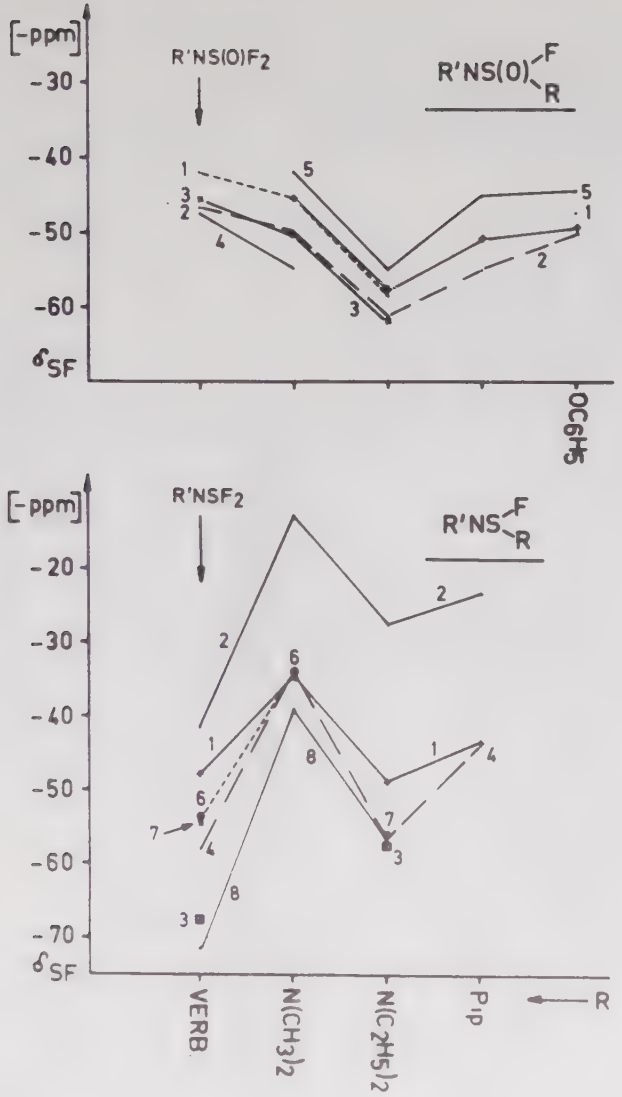


Abb. 17 δ_{SF}-Werte von R'-NS(F)-R und R'-NS(O)F-R

Tabelle 6

R' - N = S (F) - R Verbindungen

δ_{SF}

Nr. R = \ R' =	1 NC-	2 $CF_3C(O)$-	3 CH_3	4 $(CF_3)_2CF$	5 CF_3	6 CF_2ClCF_2	7 $CFCl_2CF_2$	8 FS(O)
-F	-48,1	-41,6	-67,3	-58,2	-48,4	-53,4	-54,6	-71,7
(Lit.)	(141)	(143)	(144)	(145)	(146)	(147)	(148)	(84)
$-N(CH_3)_2$	-34,4	-12,9		-33,9		-33,9		-39,1
(Lit.)	(14)	(142)		(142)		(84)		(84)
$-N(C_2H_5)_2$	-49,2	-27,5	-57,6	-56,5			-55,8	-56,8
(Lit.)	(14)	(142)	(142)	(142)			(84)	(84)
$-NC_5H_{10}$	-44,0	-23,5		-43,9				
(Lit.)	(142)	(142)		(142)				

Tabelle 7 R' - N = S (O) F - R Verbindungen δ_{SF}

Nr. R = \ R' =	1 $CF_3C(O)$-	2 NC-	3 FSO_2-	4 CF_3SO_2-	5 CH_3-	6 C_2H_5-
-F	-42,1	-48,5 (i) korr:-46,5	-45,5	-47,3		
(Lit.)	(hier)	(24,25)	(72)	(139)		
$-N(CH_3)_2$	-45,3	-49,8	-50,4	-52,2	-42,1	-45,4
(Lit.)	(14)	(13)	(73)	(139)	(14)	(140)
$-N(C_2H_5)_2$	-58,5	-61,3	-62,0		-55,1	-58,1
(Lit.)	(14)	(13)	(73)		(14)	(140)
$-NC_5H_{10}$		-55,1			-45,2	-50,8
(Lit.)		(14)			(14)	(140)
$-OC_6H_5$	-47,6	-50,2			-44,4	-49,5
(Lit.)	(86)	(86)			(86)	(140)

Tabelle 8

δ_{SF}-Differenzen für R' - N = S (O) F - R

Nr. \ R' =	1 $CF_3C(O)$-	2 NC-	3 FSO_2-	4 CF_3SO_2-	5 CH_3-	6 C_2H_5-	Diff. Ø [ppm]
Verb.	-42,1	-46,5	-45,5	-47,3			
$N(CH_3)_2$	-45,3	-49,8	-50,4	-52,2			
Diff.	3,2	3,3	4,9	4,9			4,1 ± 1
Verb.	-42,1	-46,5	-45,5				
$N(C_2H_5)_2$	-58,5	-61,3	-62,0				
Diff.	16,4	14,8	16,5				16 ± 1
$N(CH_3)_2$		-49,8			-42,1	-45,4	
NC_5H_{10}		-55,1			-45,2	-50,8	
Diff.		5,3			3,1	5,4	4,6 ± 1,5
$N(CH_3)_2$	-45,3	-49,8			-42,1	-45,4	
OC_6H_5	-47,6	-50,2			-44,4	-49,5	
Diff.	2,3	0,4			2,3	4,1	nicht auswertbar

VIII. Ausführung der Messungen

Die ^{1}H und ^{19}F-NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-56/60 Gerät an reinen Flüssigkeiten aufgenommen.

Infrarot-Spektren konnten mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer Modell 325 im Bereich von 4000-400 cm^{-1} vermessen werden. Die Registrierung erfolgte vom kapillaren Film zwischen KBr-Platten (bei Festkörpern, nachdem sie zuvor mit Nujol oder KEL-Öl verrieben wurden).

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte teilweise an einem Atlas CH 4, teilweise an einem Varian MAT CH/5 Gerät.
Die Elementaranalyse führte das Mikroanalytische Laboratorium Beller, Göttingen aus.

Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich
Herrn Dr. D. Böhler; Dank schulde ich ebenfalls
Herrn Dr. E. Niecke für die Messung der NMR-Spektren.

IX. Zusammenfassung

Es werden drei Methoden zur Darstellung von $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ beschrieben. $[(CH_3)_3Si]_3N$ reagiert mit $S(O)F_4$ glatt zu N-Trimethylsilyl-schwefeloxiddifluoridimid; es ist die erste stabile Verbindung, die eine SF-Gruppe neben einer Si-N-Bindung innerhalb eines Moleküls besitzt.

$[(CH_3)_3Si]_2NBr$ setzt sich mit $S(O)F_4$ nicht zum $BrNS(O)F_2$ um, sondern unter Bildung von elementarem Brom zu $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$.

Die Synthese von $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ gelingt ebenfalls aus $Li(Na)\text{-}N[Si(CH_3)_3]_2$ mit $S(O)F_4$.

Durch Variation des Molverhältnisses von $LiN[Si(CH_3)_3]_2$ zu $S(O)F_4$ wie 2:1 erhält man nur $[(CH_3)_3SiN]_2SO$; es ist die zweite bei Raumtemperatur monomer vorliegende Schwefelverbindung der Oxidationsstufe +6 mit der Koordinationszahl 3.

Mögliche Reaktionsmechanismen werden angegeben.

$[(CH_3)_3Si]_3N$ wird von SF_4 glatt zum $(CH_3)_3SiNSF_2$ gespalten, welches auch bei tiefen Temperaturen in $(CH_3)_3SiF$ und NSF zerfällt.

$(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ läßt sich leicht mit Anhydriden wie $P_2O_3F_4$ und $S_2O_5F_2$ umsetzen; man bekommt so $P(O)F_2\text{-}NS(O)F_2$ sowie $FSO_2NS(O)F_2$.

Unter dem Einfluß von Dimethylamin zyklisiert $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ zum trimeren Ring $N_3S_3O_3F_2N(CH_3)_2$.

CsF und HgF_2 spalten die Si-N-Bindung des $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ unter Bildung der entsprechenden Metall-schwefeloxiddifluoridimide. Durch Umsetzung von $(CH_3)_3SiNS(O)F_2$ mit HCl oder Chlor,

von Bis(trimethylsilyl)-amin mit $S(O)F_4$ sowie von $Hg[NS(O)F_2]_2$ mit HCl stehen vier neue Methoden zur Herstellung von $HNS(O)F_2$ zur Verfügung.

$Hg[NS(O)F_2]_2$ ist gut für die Einführung von $NS(O)F_2$-Gruppen geeignet. So reagiert die Hg-N-Bindung leicht mit Säurechloriden wie $P(O)F_2Cl$ oder $CF_3C(O)Cl$; Schwefeldichloridimide, $R\text{-}NSCl_2$, führen zu $R\text{-}N{=}S[NS(O)F_2]_2$ (R = FSO_2-, C(O)F-). Hier liegt die erste kovalente, rein anorganische Verbindung mit einer SN_3-Gruppierung vor, in welcher der Schwefel vierwertig ist.

Die $NS(O)F_2$-Gruppen des $Hg[NS(O)F_2]_2$ können oxidierend und fluorierend wirken; sie wandeln z.B. $R\text{-}PCl_2$-Verbindungen in fünfwertige Phosphorfluoride um.

Die thermische Zersetzung von $[NS(O)F]_x$, $CsNS(O)F_2$ sowie $Hg[NS(O)F_2]_2$ ergibt den trimeren Ring $[NS(O)F]_3$. Der Zusatz von CsF läßt außerdem den tetrameren Ring $[NS(O)F]_4$ entstehen.

Die Elektronegativität der $NS(O)F_2$-Gruppe kann zum ersten Mal zu 3,0 bis 3,1 berechnet werden.

Es wird eine Gleichung angegeben, mit der man aus ν (PO) die entsprechende $\bar{\nu}$ (SO_2) berechnen kann.

Aufgrund graphischer Darstellungen ist es möglich, die chemischen Verschiebungen δ_{SF} von $R'\text{-}NS(O)F_2$ und R'-NS(O)F-R Verbindungen zu bestimmen, wenn δ_{SF} einer Komponente bekannt ist.

X. Literaturverzeichnis

1) H. Moissan, P. Lebeau
C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 130, 1436 (1900)

2) H. Moissan, P. Lebeau
C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 132, 374 (1901)

3) O. Ruff, H. Jonas, Naturforschung und Medizin in Dtschl. 1939-1946 23, 182 (1948)

4) H. Jonas, Z. anorg. allg. Chem. 265, 273 (1951)

5) F. Seel, O. Detmer, Angew. Chem. 70, 163 (1958)

6) O. Glemser, Angew. Chem. 75, 697 (1963)

7) O. Glemser, Prep. Inorg. React. 1, 227 (1964)

8) O. Glemser, M. Fild, Halogen Chemistry 2, 1 (1967)
Academic Press, London/New York

9) O. Glemser, U. Biermann, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, II. Math.-Phys. Kl. 5, 65 (1968)

10) O. Glemser, Endeavour 28, 86 (1969)

11) O. Glemser, R. Mews, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 14, 333 (1972) Academic Press, London/New York

12) O. Glemser, S.P. von Halasz, U. Biermann, Z. Naturforsch. 23b, 1381 (1968)

13) S.P. von Halasz, O. Glemser, Chem. Ber. 103, 594 (1970)

14) S.P. von Halasz, O. Glemser, Chem. Ber. 104, 1256 (1971)

15) K. Kimura, S.H. Bauer, J. chem. Phys. 39, 3172 (1963)

16) J.L. Hencher, D.W.J. Cruickshank, S.H. Bauer
J. chem. Phys. 48, 518 (1968)

17) G. Gundersen, K. Hedberg, J. chem. Phys. 51, 2500 (1969)

18) R.J. Gillespie, Canad. J. Chem. 39, 318 (1961)

19) R.J. Gillespie, J. Chem. Soc. 4672 (1963)

20) P.L. Goggin, H.L. Roberts, L.A. Woodward, Trans. Faraday Soc. 57, 1877 (1961)

21) F.B. Dudley, J.N. Shoolery, G.H. Cady, J. Amer. chem. Soc. 78, 568 (1956)

22) F.B. Dudley, G.H. Cady, D.F. Eggers Jr., J. Amer. chem. Soc. 78, 1553 (1956)

23) W.C. Smith, V.A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. 82, 3838 (1960)

23a) C.W. Tullock, D.D. Coffman, J. org. Chem. 25, 2016 (1960)

24) M. Lustig, J.K. Ruff, Inorg. Nucl. Chem. Letters 3, 531 (1967)

25) O. Glemser, U. Biermann, A. Hoff, Z. Naturforsch. 22b, 893 (1967)

26) O.J. Scherer, P. Hornig, Angew. Chem. 78, 776 (1966)

27) C.R. Russ, A.G. MacDiarmid, Angew. Chem. 76, 500 (1964)

28) G. Czieslik, G.F. Flaskerud, R. Höfer, O. Glemser, Chem. Ber., 106, 399 (1973)

29) H.W. Roesky, H.H. Giere, Z. Naturforsch. 25b, 773 (1970)

30) R. Schmutzler, Halogen Chemistry 2, 67 (1967) Academic Press, London/New York

31) F.A. Lavallee, C.R. Russ, Inorg. Nucl. Chem. Letters 6, 527 (1970)

32) F. Seel, G. Simon, Angew. Chem. 72, 709 (1960)

33) G.W. Parshall, R. Cramer, R.E. Foster, Inorg. Chem. 1, 677 (1962)

34) F. Seel, G. Simon, Z. Naturforsch. 19b, 354 (1964)

35) O. Glemser, U. Biermann, S.P. von Halasz, Inorg. Nucl. Chem. Letters 5, 501 (1969)

36) J. Goubeau, J. Jiménez-Barberá, Z. anorg. allg. Chem. 303, 217 (1960)

37) N. Wiberg, K.H. Schmid, Z. anorg. allg. Chem. 345, 93 (1966)

38) K. Seppelt, W. Sundermeyer, Angew. Chem. 81, 785 (1969)

39) K. Seppelt, W. Sundermeyer, Naturwissenschaften 56, 281 (1969)

40) O. Glemser, R. Mews, H.W. Roesky, Chem. Ber. 102, 1523 (1969)

41) O. Glemser, R. Mews, H.W. Roesky, Chem. Comm. 914 (1969)

42) J.K. Ruff, Inorg. Chem. 5, 1787 (1966)

43) O. Glemser, R. Mews, S.P. von Halasz, Inorg. Nucl. Chem. Letters 5, 321 (1969)

44) R.E. Bailey, R. West, J. organomet. Chem. 4, 430 (1965)

45) N. Wiberg, F. Raschig, K.H. Schmid, J. organomet. Chem. 10, 29 (1967)

46) G.F. Flaskerud; Göttingen, pers. Mitteilung

47) H. Schmidbaur, J. Amer. chem. Soc. 85, 2336 (1963)

48) L. Birkhofer, E. Krämer, Chem. Ber. 100, 2776 (1967)

49) U. Wannagat, H. Seyffert, in U. Wannagat, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 6, 225 (1964)

50) O.J. Scherer, R. Wies, Z. Naturforsch. 25b, 1486 (1970)

51) J. Pump, U. Wannagat, Liebigs Ann. Chem. 652, 21 (1962)

52) P. Geymayer, E.G. Rochow, U. Wannagat, Angew. Chem. 76, 499 (1964)

53) O. Glemser, J. Wegener, Angew. Chem. 82, 324 (1970)

54) O. Glemser, J. Wegener, R. Höfer, Chem. Ber. 105, 474 (1972)

55) M.F. Feser; Göttingen, pers. Mitteilung

56) M. Becke-Goehring, G. Wunsch, Chem. Ber. 93, 326 (1960)

57) M. Becke-Goehring, G. Wunsch, Liebigs Ann. Chem. 618, 43 (1958)

58) H. Bürger, Fortschr. Chem. Forsch. 9, 1 (1967)

59) E. Schnell, E.G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. 78, 41 (1956)

60) H. Richert, O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. 307, 328 (1961)

61) H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem. 294, 113 (1958)

62) R. Appel, E. Lassmann, Z. Naturforsch. 26b, 73 (1971)

63) R. Appel, E. Lassmann, Chem. Ber. 104, 2246 (1971)

64) R.O. Sauer, R.H. Hasek, J. Amer. chem. Soc. 68, 241 (1946)

65) U. Wannagat, H. Niederprüm, Angew. Chem. 71, 534 (1959)

66) U. Wannagat, H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961)

67) N. Wiberg, F. Raschig, Angew. Chem. 77, 130 (1965)

68) N. Wiberg, F. Raschig, J. organomet. Chem. 10, 15 (1967)

69) O. Glemser, H. Richert, Z. anorg. allg. Chem. 307, 313 (1961)

70) H.S. Booth, J.F. Suttle, J. Amer. chem. Soc. 68, 2658 (1946)

71) P.R. Heinze; Dissertation, Göttingen 1968

72) O. Glemser, H.W. Roesky, P.R. Heinze, Angew. Chem. 79, 723 (1967)

73) H.W. Roesky, D.P. Babb, Inorg. Chem. 8, 1733 (1969)

74) H.W. Roesky, Chem. Ber. 100, 2147 (1967)

75) H. Schmidbaur, Chem. Ber. 98, 83 (1965)

76) T. Chivers, N.L. Paddock, Chem. Comm. 337 (1969)

77) H.D. Thamm; Göttingen, pers. Mitteilung

78) R.H. Krieble, J.R. Elliot, J. Amer. chem. Soc. 67, 1810 (1945)

79) F. Runge, W. Zimmermann, Chem. Ber. 87, 282 (1954)

80) R. Müller, R. Köhne, J. Prakt. Chem. (4. Reihe) 21, 163 (1963)

81) J. Silbiger, J. Fuchs, Inorg. Chem. 4, 1371 (1965)

82) W. Wolfsberger, H.H. Pickel, Z. anorg. allg. Chem. 384, 131 (1971)

83) R. Mews; Dissertation, Göttingen (1970)

84) R. Mews, O. Glemser, Inorg. Chem. 11, 2521 (1972)

85) R. Cramer, D.D. Coffman, J. org. Chem. 26, 4010 (1961)

86) S.P. von Halasz, O. Glemser, M.F. Feser, Chem. Ber. 104, 1242 (1971)

87) H. Wagner; Diplomarbeit, Göttingen (1973)
O. Glemser, T.P. Lin, H. Wagner, R. Mews, Vortrag 1. 9. 1972, IV. Europ. Fluorkongress, Ljubljana

88) H.W. Roesky, O. Glemser, A. Hoff, W. Koch, Inorg. Nucl. Chem. Letters 3, 39 (1967)

89) W. Verbeek, W. Sundermeyer, Angew. Chem. 81, 330 (1969)

90) O. Glemser, H. Saran, R. Mews, Chem. Ber. 104, 696 (1971)

91) K. Seppelt, W. Sundermeyer, Angew. Chem. 82, 931 (1970)

92) E.A. Robinson, Canad. J. Chem. 40, 1729 (1962)

93) S. Kongpricha, W.C. Preusse, R. Schwarer,
Inorg. Synthese 11, 151 (1968)

94) O. Mjörne, Svensk. Kem. Tidskr. 62, 120 (1950)

95) A. Meuwsen, Z. anorg. allg. Chem. 266, 250 (1951)

96) A. Meuwsen, M. Lösl, Z. anorg. allg. Chem. 271, 221 (1953)

97) W. Verbeek, W. Sundermeyer, Angew. Chem. 81, 331 (1969)

98) K. Seppelt, W. Sundermeyer, Z. Naturforsch. 26b, 65 (1971)

99) S.P. von Halasz; Dissertation, Göttingen (1969)

100) W.C. Smith, J. Amer. chem. Soc. 82, 6176 (1960)

101) F.A. Cotton, G. Wilkinson "Anorganische Chemie"
Verlag Chemie, Weinheim, 1967 s.S. 93

102) W. Buckendahl; Göttingen, pers. Mitteilung

103) W.C. Smith, C.W. Tullock, R.D. Smith, V.A. Engelhardt,
J. Amer. chem. Soc. 82, 551 (1960)

104) H.W. Roesky, Chem. Ber. 101, 636 (1968)

105) M. Hudlicky, "Chemistry of organic Fluorine Compounds"
Macmillan, New York (1962) S. 298

106) A.L. Henne, R.M. Alm, M. Smook, J. Amer. chem. Soc. 70,
1968 (1948)

107) H.D. Thamm, D. Böhler; Göttingen, pers. Mitteilung

108) F. Seel, J. Langer, Angew. Chem. 68, 461 (1956)
Z. anorg. allg. Chem. 295, 316 (1958)

109) A.C. Chapman, N.L. Paddock, D.H. Paine, H.T. Searle,
D.R. Smith, J. Chem. Soc. 3608 (1960)

110) H.R. Allcock, R.L. Kugel, D.P. Mack, C.W. Cameron,
W.J. Cook, nicht veröffentlichte Versuche (1967-70)
in H.R. Allcock "Phosphorous-Nitrogen-Compounds"
Academic Press, London/New York, 1972

111) H.N. Stokes, J. Amer. chem. Soc. 19, 782 (1897)

112) F. Patat, K. Frömbling, Mh. Chem. 86, 718 (1955)

113) H.R. Allcock, W.J. Cook, nicht veröffentlichte Versuche (1970) in Lit. (110)

114) H.R. Allcock, W.J. Cook, R.L. Kugel, G.F. Konopski, E.G. Stroh, unveröffentlicht (1968) in Lit. (110)

115) O. Glemser, R. Höfer, Z. Naturforsch. 27b, 1106 (1972)

116) H. Wölbling, Z. anorg. allg. Chem. 57, 281 (1908)

117) O. Glemser, H. Schröder, H. Haeseler, Naturwissenschaften 42, 44 (1955)

118) O. Glemser, H. Schröder, H. Haeseler, Z. anorg. allg. Chem. 279, 28 (1955)

119) E. Demarcay, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 91, 854 (1880)

120) E. Fluck, M. Becke-Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 292, 229 (1957)

121) H.J. Emeleus, R.A. Forder, R.J. Poulet, G.M. Sheldrick, Chem. Comm. 1483 (1970)

122) H.W. Roesky, O. Petersen, Angew. Chem. 84, 946 (1972)

123) R. Appel, M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 271, 171 (1953)

124) U. Biermann, O. Glemser, Chem. Ber. 102, 3342 (1969)

125) R. Schmutzler, J.F. Nixon in R. Schmutzler, Advances in Fluorine Chemistry, Bd. 5, S. 31 Butterworths, London 1965

126) O. Glemser, S.P. von Halasz, Inorg. Nucl. Chem. Letters 5, 393 (1969)

127) S.P. von Halasz, O. Glemser, Chem. Ber. 103, 553 (1970)

128) N. Weinstock; Göttingen, pers. Mitteilung

129) J.V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, J. Goldenson J. Amer. chem. Soc. 76, 5185 (1954)

130) A. Müller, E. Niecke, O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. 350, 246 (1967)

131) A.L. Allred, J. Inorg. Nucl. Chem. 17, 215 (1955)

132) L.J. Bellamy, R.L. Williams, J. Chem. Soc. 863 (1957)

133) W.J. Lehmann, J. Mol. Spectros. 7, 261 (1961)

134) O. Glemser, H.W. Roesky, P.R. Heinze, Angew. Chem. 79, 153 (1967)

135) D.R. Lide jun., J.J. Comeford, Spectrochim. Acta 21, 497 (1965)

136) T. Birchall, R.J. Gillespie, Spectrochim. Acta 22, 681 (1966)

137) R.J. Gillespie, E.A. Robinson, Canad. J. Chem. 39, 2171 (1961)

138) D.E. Martz, R.T. Lagemann, J. Chem. Phys. 22, 1193 (1954)

139) H.W. Roesky, G. Holtschneider, Z. anorg. allg. Chem. 378, 168 (1970)

140) M.F. Feser; Diplomarbeit, Göttingen 1971

141) O. Glemser, U. Biermann, Inorg. Nucl. Chem. Letters 3, 223 (1967)
W. Sundermeyer, Angew. Chem. 79, 98 (1967)

142) S.P. von Halasz, O. Glemser, Chem. Ber. 104, 1247 (1971)

143) O. Glemser, S.P. von Halasz, Inorg. Nucl. Chem. Letters 5, 393 (1969)

144) B. Cohen, A.G. MacDiarmid, J. Chem. Soc. 1780 (1966)

145) O. Glemser, S.P. von Halasz, Chem. Ber. 102, 3333 (1969)

146) R. Mews, G.G. Alange, O. Glemser, Inorg. Nucl. Chem. Letters 7, 627 (1971)

147) R. Mews, O. Glemser, Chem. Ber. 102, 4188 (1969)

148) R. Mews, O. Glemser, Chem. Ber. 104, 645 (1971)

Veröffentlichungen

1. O. Glemser, H. Saran, R. Mews
Chem. Ber. 104, 696 (1971)

2. O. Glemser, M.F. Feser, S.P. von Halasz, H. Saran
Inorg. Nucl. Chem. Letters 8, 321 (1972)

3. W. Buckendahl, O. Glemser, H. Saran
Z. Naturforsch. im Druck (1973)

Lebenslauf

Ich wurde am 24. April 1942 in Halle/Salle geboren. Meine Eltern sind der Diplomchemiker Dr. Ernst Saran und seine Frau Margarete, geb. Hinze.
Nach der Flucht aus Sachsen besuchte ich von 1948 - 1950 die Grundschule in Holzminden und von 1950 - 1953 in Castrop-Rauxel.
Auf dem Adalbert-Stifter-Gymnasium in Castrop-Rauxel wählte ich zunächst den sprachlichen Zweig; unter freiwilliger Wiederholung der Klasse 11 wechselte ich in den math.-nat. Zweig über, in dem ich 1963 die Reifeprüfung ablegte.
Zum Sommersemester 1963 schrieb ich mich für das Chemiestudium in Göttingen ein.
Im Oktober 1967 machte ich Vordiplom und fertigte danach, unter Leitung von Prof. Dr. O. Glemser, im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen meine Diplomarbeit an, die ich im April 1969 mit dem Diplom-Hauptexamen abschloß.
Im Juni 1969 wurde ich mit der Verwaltung der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität beauftragt; seit Januar 1971 bin ich dort wissenschaftlicher Assistent.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Bingel, Brockmann, Flammersfeld, Gattow, Glemser, Haas, Hilsch, Jost, Lüttke, Schöllkopf, Wagner, Ziegler.